Über die partielle elektrolytische Reduktion aromatischer Polynitrokörper bei Gegenwart von Vanadinsalzen.

Von der K. b. Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte

Dissertation

eingereicht von

Dipl.-Ing. Eugen Huber

aus Ansbach.

Referent: Prof. Dr. Wilh. Muthmann.

Korreferent: Prof. Dr. Gustav Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juli 1911.

Ansbach.
Druck von C. Brügel & Sohn.

Über die partielle elektrolytische Reduktion aromatischer Polynitrokörper bei Gegenwart von Vanadinsalzen.

Von der K. b. Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte

Dissertation

ACAD. LAND BAU BIBL.

eingereicht von

Dipl.-Ing. Eugen Huber

aus Ansbach.

Referent: Prof. Dr. Wilh. Muthmann.

Korreferent: Prof. Dr. Gustav Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juli 1911.

Ansbach.
Druck von C. Brügel & Sohn.

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

Wenn es gilt, bei mehrfach substituierten Körpern nur bestimmte Gruppen der Reduktion zu unterwerfen, so kann dies wohl auf rein präparativem Wege geschehen, aber die zur Verfügung stehenden Reduktionsmittel sind sowohl in Zahl als auch durch ihre Natur selbst beschränkt und vielfach sind die gewünschten Produkte nur auf großen Umwegen zu erhalten. Anders verhält sich die Sache bei Elektroreduktionen. Der elektrische Strom gestattet einerseits Reduktionen auszuführen, ohne daß der rezudierende Stoff das Reaktionsprodukt verunreinigt. Andererseits gibt die Änderung des kathodischen Potentials die Möglichkeit, die Reduktionskraft des kathodisch abgeschiedenen Wasserstoffes nach Belieben variieren zu können, denn das Kathoden-Potential ist ein wesentlicher Faktor für den Verlauf des Reduktionsprozesses. So gelang es Haber durch Einhaltung bestimmter kathodischer Potentiale die stufenweise Reduktion des Nitrobenzols durchzuführen.

In Wirklichkeit jedoch gestaltet sich die Sache nicht so einfach, als es auf den ersten Blick scheinen mag. Denn erstens ist es oft schwer, für gewisse Reduktionsprozesse das nötige Potential festzustellen, und überdies stellen sich der Innehaltung des gewünschten Potentials oft erhebliche Schwierigkeiten in den Weg. Es sind hierfür oft sehr geringe Stromstärken anzuwenden, die für praktische Zwecke ohne Bedeutung sind. Ferner ist zu bemerken, daß durch den katalytischen Einfluß des Kathodenmaterials oft bei gleichem Potential verschiedene Prozesse und bei verschiedenem Potential gleiche Prozesse stattfinden können.

Das zur elektrolytischen Reduktion erforderliche Elektrodenpotential entspricht nach der von Nernst angegebenen Formel dem Werte

$$E = R \cdot T \cdot \ln \frac{P_h}{P_h}$$

worin P_h dem elektrolytischen Lösungsdruck und p_h dem osmotischen Druck entspricht. Zur Entwicklung freien Wasser-

stoffes muß P_h mindestens Atmosphärendruck erreichen, während zur Ausübung elektrolytischer Reduktionen gegen bestimmte Oxydationsmittel der entsprechende Wert viel geringer sein kann. Durch solche Depolarisatoren wird der Wasserstoff in dem Maße als er erzeugt wird, auch wieder verbraucht und es erfolgt Stromdurchgang bei einem viel niedrigeren Kathodenpotential. Es muß also aller Wasserstoff verbraucht werden und die Stromausbeute ist dann quantitativ.

Ist die Wirkung des Oxydationsmittels keine so energische, daß dasselbe bei gegebener Stromstärke Wasserstoff von kleinerem Lösungsdruck verbraucht, als zur Entwicklung freien Wasserstoffs nötig ist, so bleibt unverbrauchter Wasserstoff in der Elektrode, seine Konzentration und sein elektrolytischer Lösungsdruck nehmen zu, und das Potential steigt an bis zu einem Betrag, der zur Entwicklung freien Wasserstoffs nötig ist.

Die Depolarisation vollzieht sich mit endlicher Geschwindigkeit. Sie beginnt, sobald man das Kathodenpotential über das Eigenpotential der Kathode von außen her steigert. Durch diese Depolarisation würden aber bald an der Elektrode Verarmungserscheinungen auftreten, welche zu Potentialänderungen und somit zum Eintritt von unerwünschten Nebenreaktionen Anlaß geben würden, wenn man nicht durch kräftige Rührung stets neue Mengen des Depolarisators mit der Kathode in Berührung brächte. Bei schlecht wirkendem Depolarisator wären demnach auch hier die erwähnten Erscheinungen möglich. Deshalb benutzt man vielfach in solchen Fällen Wasserstoffüberträger. Als solche erscheinen nach einem Patent der Höchster Farbwerke Vanadin und ähnliche Körper als sehr zweckmäßig. Durch deren Anwendung wird der organische Körper der direkten Einwirkung des elektrischen Stromes entzogen. Der elektrische Strom reduziert primär die Vanadin-Verbindungen, die wegen ihrer großen Reaktionsgeschwindigkeit ausgezeichnete Depolarisatoren sind. Durch den Übergang der Vanadinsalze in niedrigere Oxydationsstufen steigt das Eigenpotential, bis es schließlich einen Betrag erreicht, bei dem der organische Körper imstande ist, eine Umsetzung mit den niedrigen Oxydationsstufen des Vanadins einzugehen. Durch diesen rein chemischen Prozeß wird das Vanadin wieder oxydiert, während der organische Körper der Reduktion unterliegt. Der

Vorteil dieser Übertragungselektrolyse liegt nicht nur in der großen Reaktionsgeschwindigkeit der Vanadinverbindungen, sondern es wird dadurch auch die wirksame Oberfläche vergrößert, so daß die Reduktion des weniger reaktionsfähigen organischen Körpers in der gesamten Flüssigkeitmenge stattfindet, wodurch die erwähnten Verarmungserscheinungen zurückgedrängt werden.

Rutter und fast gleichzeitig mit ihm Jakob haben nun Untersuchungen angestellt, welche Oyxdationsstufe des Vanadins für genannten Zweck am geeignetsten erscheinen würde. Es wurden zu diesem Zweck die Eigenpotentiale der einzelnen Oxydationsstufen bestimmt. Die Messung geschah nach Ostwald durch Kompensation des Elementes, das aus einer in die Vanadinlösung tauchenden platinierten Elektrode mit einer Normal-Elektrode gebildet wurde, in später zu beschreibender Weise. Die folgende Tabelle ergibt die Werte, die auf die Wasserstoff-Elektrode bezogen sind:

Vanadinsäure	— 1,17 Volt
Vanadylsulfat	— 0,76 Volt
Vanadisulfat	— 0,23 Volt

Die bedeutenden Unterschiede dieser Werte ließen von vornherein einen guten Erfolg der Elektrolysen vermuten.

Als weiteren maßgebenden Faktor bestimmte Jakob die Reduktionsspannung der einzelnen Stufen. Wenn eine von außen angelegte Spannung den Wert des Eigenpotentials überschreitet, muß sofort Elektrolyse einsetzen. Dadurch werden gewisse Mengen der niedrigeren Oxydationsstufe gebildet. Das Eigenpotential ist nun aber bedingt durch das Verhältnis der niederen zur höheren Oxydationsstufe. Nach der von Nernst angegebenen Formel entspricht es dem Werte

$$E = \frac{0{,}02}{a} T \cdot \log \cdot k \frac{{}^{c}Rn}{{}^{c}Rn+a}$$

worin ${}^{c}Rn$ und ${}^{c}Rn+a$ die Konzentration der verschiedenwertigen Jonen bedeutet. Eine geringe Zunahme der Konzentration der niederwertigen Jonen hat schon ein starkes Ansteigen des Eigenpotentials zur Folge, wodurch auch die von außen angelegte Spannung vergrößert werden muß. Das stetige Ansteigen des ersteren muß also auch immer eine Vergrößerung der letzteren zur Folge haben. Schließlich wird ein Punkt erreicht, wo eine weitere Zunahme der niederen Oxydationsstufe nur noch

ein mäßiges Ansteigen des Eigenpotentials zur Folge hat. Jetzt wird durch Erhöhung der äußeren Spannung auch die Stromstärke vergrößert. Diese Spannung, bei der ein plötzliches Ansteigen der Stromstärke beobachtet wird, hat Jakob Reduktionsspannung genannt. Diese wurde von ihm nach der Glaser-Nernstschen Methode zur Bestimmung der Zersetzungsspannung festgelegt. Die Lösung des fünfwertigen Vanadins, welche bei Gegenwart von Schwefelsäure eine goldgelbe, anscheinend teilweise kolloidale Lösung bildet, die beim Stehen an der Luft opak wird und in der Wärme Flocken von Vanadinsäure abscheidet, wurde aus diesem Grunde nicht untersucht.

Beim vierwertigen Vanadin dagegen bestimmte Jakob einerseits dessen Reduktionsspannung in einer Lösung von 4/5 Gramm Atomen Vanadin und 2/3 Molekülen Schwefelsäure zwischen einer feinen Platinspitze als Kathode und einem platinierten Platinblech als Anode andererseits zeigte er, daß oberhalb der gefundenen Reduktionsspannung tatsächlich ein viel größerer Strom durch die Lösung geht, als beim Fehlen des Vanadins. Es mußte also in der Tat eine Reduktion des Vanadins stattfinden.

Für das dreiwertige Vanadin dagegen wurde ein Wert gefunden, der dem der Wasserzersetzung entspricht. Es kann unter diesen Umständen die Reduktion vom dreiwertigen zum zweiwertigen Vanadin nur unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung erfolgen. Wenn nun der Reduktionspunkt des organischen Körpers unterhalb des Reduktionspunktes der höheren und oberhalb des Reduktionspunktes der niederen Oxydationsstufe des Vanadins liegt, so kann dann der Fall eintreten, daß der elektrische Strom primär den Wasserstoffüberträger reduziert bis zu dem Potential, bei dem letzterer in seiner niederen Oxydationsstufe sich mit dem organischen Körper umsetzt. Jakob fand nun nas Eigenpotential des vierwertigen Vanadins zu —0,76 Volt, sein Reduktionspotential zu —0,40 Volt, das Reduktionspotential des Vanadisulfates zu 0 Volt und das des Polynitrokörpers zu —0,45 Volt. Es sind also tatsächlich die oben theoretisch erörterten Bedingungen der Übertragungselektrolyse erfüllt.

Was nun die Nitrokörper anlangt, so sind diese zwar an sich sehr gute Depolarisatoren, d. h. sie besitzen an sich eine nicht unbedeutende Reaktionsgeschwindigkeit. Ihre Reduktion

ist im Gegensatz zu oben genannter, die auf Ladungsänderungen der Jonen beruht, ein nicht umkehrbarer Vorgang. Es handelt sich hier nur um eine Sauerstoffentziehung. Da nun im gegebenen Fall der Depolarisator Nichtelektrolyt ist, so muß ein Elektrolyt zugefügt werden, der an der Kathode Wasserstoff abzugeben vermag. Je nach der Natur desselben wird dort saure oder alkalische Reaktion herrschen müssen, was für den Reduktionsverlauf von ausschlaggebender Bedeutung ist. Sehr wesentlich ist ferner auch, wie bereits erwähnt, der katalytische Einfluß des Kathodenmaterials. Die verschiedenen Kathodenmaterialien können Änderungen in der Geschwindigkeit der elektrolytischen Reduktionen herbeiführen und zwar ohne daß dadurch ihre Menge ein Änderung erfährt[1]). So wird z. B. an Zink- oder Bleikathoden Nitrobenzol in saurer Lösung weit reichlicher vom Strom zu Anilin reduziert als an Platinkathoden, an welchen der Strom nur bis zum Phenylhydroxylamin reduziert[2]). Von großer Wichtigkeit ist ferner auch die Beschaffenheit der Oberfläche. Ist diese rauh oder schwammig, so erfolgt die Reduktion des organischen Körpers leichter, als wenn sie glatt ist. Von erheblicher Bedeutung kann nach R u ß auch die Vorbehandlung einer Elektrode sein, indem ihre Vorpolarisierung in Abwesenheit des Depolarisators, also unter Wasserstoffentwicklung, die spätere Reduktion desselben oft zu erleichtern vermag. Dieser Zustand verschwindet bald bei Stromunterbrechung, langsam wenn Reduktion ohne Wasserstoffentwicklung stattfindet.

Bei den Nitrokörpern ist nun die Möglichkeit zur Bildung sehr verschiedener Reduktionsprodukte gegeben. Den normalen Verlauf in saurer Lösung können wir durch folgendes Schema veranschaulichen:

$$R — NO_2 \quad R — NO \quad R — NHOH \quad R — NH_2$$

Es werden also der Reihe nach Nitrosokörper, Hydroxylaminkörper und Amidokörper gebildet. Alle übrigen Körper entstehen durch sekundäre Umsetzungen. Besonders ist es das Hydroxylaminstadium, welches sehr leicht zu solchen Umsetzungen befähigt ist. Es besitzt ein sehr geringes Depolarisationsvermögen und müßte daher eigentlich als Hauptprodukt auftreten. Es setzt sich jedoch leicht mit gleichzeitig ge-

---

[1]) Förster, Elektrochemie, S. 308.

[2]) H. Elbs, Zeitschr. f. Elektrochemie, II, 473.

bildetem Nitrosokörper zum entsprechenden Azoxykörper um. In alkalischer Lösung findet diese Umsetzung rasch, in saurer Lösung langsam statt, z. B.

$$C_6 H_5 No + C_6 H_5 NHOH = C_6 H_5 NONC_6 CH_5 + H_2O$$

Der Vorteil der Übertragungselektrolyse mittels Vanadin läßt sich nach den vorherigen Erörterungen nun folgendermaßen. zusammenfassen: Die Nitrogruppe ist zunächst ein sehr guter Depolarisator. Die Hydroxylaminstufe hingegen depolarisiert schlecht, infoldedessen steigt der Wasserstoffdruck an der Elektrode und damit das Potential an. Es bilden sich alsdann Kondensationsprodukte, die ihrerseits wieder weiter reduziert werden können; wenn noch weitere Nitrogruppen vorhanden sind, können diese angegriffen werden und hierbei ein ähnliches Verhalten zeigen. Hieraus ergibt sich, daß bei Anwesenheit von mehreren Nitrogruppen Gelegenheit zur Bildung von sehr vielen Produkten gegeben ist. Und in der Tat haben frühere Reduktionsversuche von Polynitrokörpern zu sehr schlechten Resultaten geführt. Ganz anders verhält sich die Sache bei Gegenwart des Wasserstoffüberträgers. Hier wird gerade im Hydroxylaminstadium, das so schlecht depolarisiert, der Überträger den gesamten erzeugten Wasserstoff aufnehmen, während in den anderen Stufen wohl auch zum geringen Teil der organische Körper der direkten Reduktion durch den Strom unterliegen kann. Der Wasserstoffüberträger hilft alsdann über das Hydroxylaminstadium, das so leicht zur Bildung von unerwünschten Nebenprodukten Anlaß gibt, rasch hinweg.

Jakob hat die stufenweise Reduktion verschiedener Polynitrokörper ausgeführt[1]). Es gelang ihm einige Dinitrokörper in die entsprechenden Amidonitrokörper überzuführen, wenn auch nicht ohne gleichzeitige Bildung von Nebenprodukten, vor allem von Azoxykörpern. Von Trinitrokörpern stellte er Versuche an mit Trinitrotoluol und Pikrinsäure. Beim Trinitrotoluol erhielt er zwar eine gute Ausbeute an Dinitroamidotoluol, doch zeigte dieses, obwohl in Eigenschaften und prozentischer Zusammensetzung übereinstimmend, einen von den Literaturangaben stark abweichenden Schmelzpunkt. Er ließ die Sache unentschieden, neigte aber der Ansicht zu, daß das entstandene Produkt mit dem 2—6 Dinitro- 4-Amidotoluol

[1]) Dissertation v. Mai 1908.

identisch war. Es schien wichtig genug, diese Angelegenheit aufzuklären und deshalb sollten von mir zunächst die diesbezüglichen Versuche wiederholt werden. Außerdem sollte ich dann versuchen, die weitere Reduktion des erhaltenen Dinitroamidotoluols zum Diamidonitrotoluol und schließlich die des letzteren zum Triamidotuluol durchzuführen. Die Pikrinsäure wurde von J a k o b bereits mit Erfolg zu Pikraminsäure reduziert. Aufgabe der vorliegenden Arbeit sollte es nun sein, auch bei dieser eine aufeinanderfolgende Reduktion der beiden noch vorhandenen Nitrogruppen, also zum Diamidonitrophenol bezw. zum Triamidophenol zu ermöglichen. Was das Trinitrotoluol anlangt, so gelang dessen partielle stufenweise Reduktion zum Monamin und zum Diamin mit guten Ausbeuten. Beim Triamin machte dessen große Zersetzlichkeit eine größere Ausbeute unmöglich, doch ließ sich wenigstens zeigen, daß tatsächlich seine Bildung stattgefunden hatte und somit die aufeinanderfolgende Reduktion der einzelnen Substituenten durchgeführt wurde, was die Verwendbarkeit des Vanadins zu stufenweisen elektrolytischen Reduktionsprozessen ersehen läßt. Die Reduktion der Pikraminsaure zum entsprechenden Diamidonitrophenol wurde sehr erschwert durch die starke Neigung dieser Körper zum Verharzen. Gleichwohl war sie unter eng begrenzten Bedingungen möglich. Hingegen gelang auffallenderweise die Reduktion zum Triamidophenol sehr gut und mit sehr guten Ausbeuten.

Anschließend daran wurde noch das Verhalten von Nitroverbindungen mit anderen Substituenten studiert. Bemerkenswert waren die beim Ortho- und Paranitrobenzylchlorid auftretenden Verhältnisse, wo durch intramolekulare Abspaltung von Chlorwasserstoff stets das Chlor herausgenommen wurde, während die Reduktion der Nitrogruppe in allen Fällen zum Hydroxylaminstadium führte. Die Reduktion der Paranitrobenzylsulfonsäure hingegen ergab die erwartete Amidobenzylsulfonsäure. Schließlich wurde noch das Verhalten der Cyangruppe untersucht, wozu als Ausgangsmaterial das Orthonitrobenzonitril gewählt wurde. Die Reduktion zum Amidobenzonitril verlief glatt und mit guten Ausbeuten, während die Reduktion des Nitrils zum Amin nicht möglich war.

Experimenteller Teil.

Zur Ausführung der Versuche wurde eine Vanadylsulfatlösung benutzt, welche aus käuflichem metavanadinsaurem Ammonium dargestellt wurde. Dieses wurde durch vorsichtiges Glühen in Vanadinsäure übergeführt und letztere in schwefelsaurer Lösung durch Einleiten von schwefliger Säure reduziert zu vierwertigem Vanadin bis die Lösung vollständig klar war. Durch Einleiten von Kohlendioxyd unter Erwärmen wurde hierauf das überschüssige Schwefeldioxyd ausgetrieben. In der so erhaltenen Lösung wurde nun einerseits die Schwefelsäure, andererseits das Vanadin bestimmt. Zu beiden Bestimmungen wurde die ursprüngliche Lösung auf das zehnfache verdünnt. Die Schwefelsäurebestimmung geschah durch Fällen mit Chlorbarium in der Hitze als Bariumsulaft. Es ergaben sich 13,08% So_4 in der ursprünglichen Lösung. Das Vanadin wurde auf maßanalytischem Wege bestimmt durch Titration mit $^1/_{10}$ normaler Kaliumpermanganatlösung, welche mittels kristallisierter Oxalsäure eingestellt war und 3,179 g $KMNO_4$ im Liter enthielt. 10 ccm der zehnfach verdünnten Vanadinlösung verbrauchten bis zur schwachrosa Färbung 10,5 ccm dieser Permanganatlösung, woraus sich einVanadingehalt von 0,05421 g oder 54,21 g im Liter der ursprünglichen Lösung berechnet.

Der verwendete elektrolytische Apparat ist so eingerichtet, daß er bei luftdichtem Abschluß kräftige Rührung gestattet, so daß auch Stromausbeutemessungen vorgenommen werden können. Er besteht aus einem Glaszylinder von ca. 400 ccm Inhalt, der durch einen Gummistopfen verschlossen ist. In den Stopfen ist zentral ein Rohr eingelassen, welches die als Rührer dienende Tonzelle trägt. Der luftdichte Abschluß wird durch Quecksilber bewirkt. Ferner ist eine Hilfselektrode eingesetzt zur Messung des Eigenpotentials der Lösung, auf später zu beschreibende Weise. Sie besteht aus einer etwas weiteren Glasröhre, innerhalb deren ein Platindraht zu der Elektrode aus Platindrahtnetz am verjüngten Ende führt. In dieser steckt konzentrisch eine engere Röhre, die mit der ersteren am zugespitzten Ende in der Weise verschmolzen ist, daß die in der inneren Röhre angesaugte Flüssigkeit nicht mit dem Platindraht in Berührung kommt. Ein verschließbares T-Rohr dient als Abteitung für entwickelte Gase, sowie zur Aufnahme des Ab-

leitungsdrahtes von der Kathode. An den Ansatz des T-Rohres ist eine Meßbürette angeschlossen. Eine an der Kathode anliegende Kapillare stellt die Flüssigkeitsverbindung her bei der Messung des kathodischen Potentials. Ferner ist in einer weiteren Öffnung des Stopfens ein Thermometer untergebracht zur Messung der Temperatur des Elektrolyten. Die Stromausbeutemessungen wurden ausgeführt durch vergleichende Messung des abziehenden Wasserstoffes gegen die von demselben Strom in derselben Zeit gelieferte Knallgasmenge. $^2/_3$ der letzteren entsprechen der Gesamtmenge des entwickelten Wasserstoffes. Die Differenz zwischen dieser und der im elektrolytischen Apparat entwickelten Menge gibt die Menge des zur Reduktion verbrauchten Wasserstoffes an, woraus sich die Stromausbeute in Prozenten berechnen läßt.

Die Potentiale wurden gemessen gegen eine Normal-Merkurosulfatelektrode mit einfach normaler Schwefelsäure als Zwischenflüssigkeit. Für die Messung des Eigenpotentials der Lösung und des Kathodenpentials wurden getrennte Zwischengefässe verwendet. Die Verbindung geschah durch zwei Heberohre mit je zwei Hähnen. Als Potential der Merkurosulfatelektrode wurde bei den Messungen der gegen die als relative Nullelektrode angenommene Wasserstoffelektrode festgestellte Wert von —0,69 Volt benutzt, das Vorzeichen also auf die Ladung der Lösung bezogen. Hieraus ergibt sich die Berechnung der Kathoden- bezw. Lösungspotentiale, wie folgendes Schema zeigt:

$$+\ \mathrm{Hg/Hg\,SO_4} \quad {}^1/_1\mathrm{n} \quad \mathrm{H_2SO_4\ Vd/Pt} -$$

$$\xrightarrow{\qquad} \qquad \xleftarrow{\qquad}$$

$$-0{,}69 \xrightarrow{\qquad\qquad} -{,}40$$

$$0{,}29$$

Die Messung der Potentiale geschah nach dem Poggendorfschen Kompensationsverfahren in der von Ostwald angegebenen Ausführungsform. Als Nullinstrument dient hierbei ein Kapillarelektrometer. Die Stromquelle, ein Bleiakkumulator, ist geschlossen durch einen Widerstandskasten, von dem aus die zur Kompensation erforderliche Teilspannung entnommen werden kann. Es wird gegen die Kombination Hilfselektrode (bezw. Kathode) — Normalelektrode eine dem Potentialunterschied beider entsprechende elektromotorische Kraft entgegengeschaltet, so daß in der ganzen Meßvorrichtung

Stromlosigkeit herrscht, erkenntlich daran, daß das Elektrometer keinen Ausschlag gibt. Außer Gebrauch ist dieses durch einen Nebenschluß kurzgeschlossen.

Reduktionsversuche.

Allgemeines: Die Versuche wurden, soweit nicht anders angegeben, in dem vorher beschriebenen Apparat ausgeführt. Als Kathode diente in den meisten Fällen ein Kupferdrahtnetz von 1 qdcm Querschnitt, als Anode ein kleines Platinblech. Im Anodenraum befand sich stets dreifach normale Schwefelsäure. Die zugeführte Strommenge betrug meist etwas mehr als theoretisch zur Reduktion einer Nitrogruppe erforderlich war.

Reduktion von Trinitrotoluol 1:2:4:6.

Die Reduktion wurde auf Grund der von Jakob gemachten Erfahrungen an einer Kupferdrahtnetzelektrode ausgeführt. Der Elektrolyt hatte ebenfalls die von Jakob angegebene Zusammensetzung. 35 g Trinitritoluol, 80 ccm 9%ige Vanadylsulfatlösung (bezogen auf V_2O_5) = $^2/_5$ g Atome Vanadin, 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure, 100 ccm Alkohol. Die theoretisch nötige Strommenge beträgt 24 Amp-Stunden. Den Verlauf des Versuches zeigt folgende Tabelle:

Zeit in Stund.	Stromstärke in Amp.	Spannung in Volt	Kathoden-Potential	Eigen- in Volt	Temp. in °C.	Stromausbeute	Bemerkungen
1	0,91	8	— 0,04	— 0,44	60°	42%	Lösung hellgrün
4	0,8	8,5	— 0,38	— 0,45	63°	60%	
5	1	8	— 0,32	— 0,47	60°	50%	Lösung bräunlichgrün
7½	1	8	— 0,27	— 0,47	60°	70%	Unterbrechung bis zum Morgen
8	1	8	— 0,31	— 0,47	65°	70%	
9	1	8	— 0,16	— 0,49	63°	90%	Brauner Beschlag
10½	1	8	— 0,16	— 0,49	63°	90%	Unterbrechung bis Montag
11	1	8	— 0,20	— 0,47	63°	90%	Lösung braun
18	1,1	8	— 0,30	— 0,55	63°		Zugabe v 3 ccm kz. H_2SO_4 Unterbrechung
22	1,1	8	— 0,14	— 0,55	63°		
24	1,1	8	— 0,12	— 0,44	63°	90%	Schluss

Die anfangs grüne Lösung ging bald in braungrün und schließlich in braun über. Die Potentiale hielten sich sehr inkonstant. Die Höhe derselben sowie die auftretenden schmierigen Kathodenbeschläge ließen einen schlechten Verlauf der Reduktion vermuten. — Beim Erkalten der Lösung schied sich

ein brauner schmieriger Körper ab, der filtriert, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton abgepreßt wurde. Durch wiederholtes Extrahieren mit verdünnter Salzsäure und Fällen mit Ammoniak nahm er eine orangegelbe Farbe an, während ein dunkler harziger Rückstand hinterblieb. Der Schmelzpunkt des ersteren Produktes betrug 119°. Aus dem Filtrat wurde der Alkohol unter Durchleiten von Kohlensäure auf dem Wasserbade verdampft und dann stark mit Wasser verdünnt, wodurch ein rotbrauner Niederschlag entstand, von welchem nach dem Trocknen auf Ton 15 g erhalten wurden. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus 35% iger Essigsäure wurden nur 6 g eines orangegelben Körpers vom Schmelzpunkt 119° gewonnen. Nach noch weiterem zweimaligen Umkristallisieren aus Chloroform ließ sich der Schmelzpunkt auf 121° erhöhen. Auch wurde die Farbe hellgelb und unter dem Mikroskop konnten feine gelbe Nädelchen beobachtet werden. Aus den essigsauren Filtraten ließen sich keine weiteren Mengen gewinnen, da jene beim Einengen auf dem Wasserbade vollständig verharzten. Die verdünnte, vom Niederschlag durch Filtration getrennte Lösung wurde ammoniakalisch gemacht und unbeachtet des ausfallenden braunen Niederschlags direkt ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieben 2 g eines roten pulverigen Körpers, der aus später zu beschreibende Weise gereinigt, sich als 6 — Nitro — 2—4 — Diamidotoluol erwies. Es war also durch die auftretenden Kondensationsprodukte ein Teil des Materials der Reduktion bis zum Amin entzogen worden und infolgedessen wurde ein weiterer Teil bis zum Diamin reduziert.

Dieser ungünstige Verlauf des vorigen Versuches gab Anlaß zu einer Wiederholung desselben, wobei gleichzeitig versucht wurde, den Reduktionsprozeß zu beschleunigen unter Anwendung einer Stromstärke von 3 Amp bei 2,25 qcm Kathodenfläche, also bei annähernd gleicher Stromdichte. Die Zusammensetzung des Elektrolyten blieb dieselbe. Der Verlauf des Versuches ergibt sich folgender Zusammenstellung:

Zeit	Stromstärke in Amp.	Spannung in Volt	Temp. in °C.	Kathoden-Eigen-Potential in Volt		Stromausbeute	Bemerkungen
1	3	9	64°	— 0,05	— 0,44	90%	Lösung grün
2	3	9	61°	+ 0,06			Lösung braungrün
6	3	9	60°	+ 0,33			Kathode braun beschlagen
8	3	9	60°	+ 0,35		90%	Lösung dunkelbraun

Aus dieser Tabelle geht schon ohne weiteres hervor, daß unter den obwaltenden Umständen ein günstiger Verlauf der Reduktion nicht zu erwarten war. Beim Erkalten der Lösung schieden sich 12 g von unveränderten Trinitrotoloul ab, das durch Umkristallisieren aus Alkohol wieder gereinigt wurde. Aus dem Elektrolyten wurde alsdann der Alkohol unter Durchleiten von Kohlensäure auf dem Wasserbad verdampft. Es schieden sich daraus nur braunschwarze, schmierige Massen ab, bei denen eine Kristallisation nicht zu erzielen war. Auch durch Ausäthern des ammokalisch gemachten Filtrates wurde nur eine harzige Masse erhalten, die nicht weiter verarbeitet werden konnte.

Auf Grund dieser schlechten Resultate lag der Gedanke nahe, daß der Mißerfolg durch die Apparatur selbst bedingt sei. Daher wurde bei den folgenden Versuchen auch diese genau in der von J a k o b angegebenen Weise angeordnet. Es wurde ein offener Porzellanbecher verwendet, als Anode diente ein Bleiblech; ein möglichst große Tonzelle ermöglichte kräftiges Rühren. Allerdings wurde bei dieser Anordnung auf eine Messung der Stromausbeute, sowie des Eigenpoteniales der Lösung verzichtet. Die übrigen Bedingungen blieben dieselben wie früher. Den Verlauf des Versuches zeigt folgendes Schema:

Zeit	Stromstärke in Amp.	Spannung in Volt	Temperatur	Kathoden-Potential	Bemerkungen
1	1,3	7	65°	— 0,38	Lösung grün
3	1,3	7	65°	— 0,36	
7	1,3	7	63°	— 0,24	Lösung braungrün beschlagen
8	1,3	6	65°	— 0,12	Zugabe von 10 ccm kz. H_2SO_4
$9\frac{1}{2}$	1,3	9	64°	— 0,12	Zugabe von 30 ccm Vanadinlösung, ohne Erfolg.

Wie das Schema zeigt, hielten sich die Potentiale niedrig bis zum Auftreten des früher bereits beobachteten Beschlages. Ein Versuch, diesen durch weiteren Zusatz von Schwefelsäure in Lösung zu bringen, hatte keinen Erfolg. Deshalb wurde die Elektrode herausgenommen und der Beschlag mit verdünnter Salzsäure entfernt. Nach kurzer Zeit jedoch trat auch in der stärker sauren Lösung der Beschlag wieder auf. Durch weiteren Vanadinzusatz gelang es nicht mehr, das Potential zu erniedrigen. Auch hatte eine Verminderung der Stromstärke nur vorübergehenden Erfolg, weshalb der Versuch unterbrochen wurde.

Beim Erkalten der Lösung fiel ein brauner Riederschlag

aus, desgleichen auch durch Verdünnung der Lösung mit Wasser, nachdem, wie früher angegeben, der Alkohol verdampft worden war. Diesmal wurde die Reinigung vorgenommen durch erschöpfende Extraktion mit verdünnter Salzsäure (spez. Gewicht 1,05 nach Beilstein), was sich bei diesen stark verunreinigten Produkten als zweckmäßiger erwies als das Umkristallisieren aus Essigsäure. Durch Fällen des salzsauren Auszuges mit Ammoniak wurde ein gelber kristallinischer Körper erhalten, vom Schmelzpunkt 12 0°, der wie später angegeben, weiter behandelt und identifiziert wurde. Ein Versuch durch Benzoylieren ein reines Produkt darzustellen, mißlang. Es wurde die Substanz soweit als möglich in Äther gelöst, Benzoylchlorid zugegeben und mit 10% iger Natronlauge neutralisiert. Nach dem Abdampfen des Äthers blieben jedoch nur Spuren zurück und auch in der Lösung war eine Abscheidung nicht zu erzielen.

Bei dem nun folgenden Versuch wurde beabsichtigt, durch Schaffung einer möglichst einwandfreien Elektrode zu besseren Resultaten zu gelangen. Zu diesem Zweck wurde die Elektrode erst mechanisch gereinigt und dann galvanisch verkupfert in einer Lösung von der für das Kupfer-Voltameter üblichen Zusammensetzung (15 g Kupfervitriol, 5 g Schwefelsäure, 5 g Alkohol, 100 ccm Wasser), um einen gut haftenden Überzug zu erzielen. Die übrige Anordnung und die Zusammensetzung des Elektrolyten blieben dieselben wie beim vorigen Versuch.

Zeit	Stromstärke in Amp.	Temperatur	Spannung in Volt	Kathoden Potential	Bemerkungen
1	1,3	65°	5,9	— 0,16	Lösung hellgrün
2	1,3	65°	5,5	— 0,40	
3	1,4	67°	5,5	— 0,40	Geringer Beschlag Unterbrechung
4	1,4	65°	5,5	— 0,67	Lösung bräunlichgrün
8½	1,4	64°	5	— 0,67	
9	1,3	65°	5,2	— 0,67	Unterbrechung
10	1,3	66°	2,2	— 0,67	Abscheidung von Vanadinsalz auf der Kathode
14	1,6	64°	2,3	— 0,67	Zusatz von 30 ccm Wasser
19	1,4	65°	2,3	— 0,67	Kathode schwarz beschlag Schluss.

Nach obigen Beobachtungen mußte diesmal ein besserer Verlauf der Reduktion zu erwarten sein. In der Tat war auch der beim Erkalten der Lösung ausfallende Niederschlag bedeutend heller gefärbt als bei früheren Versuchen. Er war durchsetzt mit grünen Kriställchen von Vanadinsalzen, die

durch Auswaschen mit kaltem Wasser entfernt wurden. Durch Umkristallisieren des gelben Rückstandes aus Essigsäure wurden 8 g vom Schmelzpunkt 121° erhalten. Aus dem Filtrat konnten in der früheren beschriebenen Weise nur harzige Produkte abgeschieden werden. Die Identifizierung des erhaltenen Körpers wird später erörtert werden.

Nachdem also die Verkupferung der Elektrode sich als günstig erwiesen hatte, sollte bei dem nun folgenden Versuch nach jeweiligem Auftreten der lästigen Beschläge eine neue in beschriebener Weise vorbereitete Elektrode eingesetzt werden. Obgleich dieses Verfahren äußerst mühsam war und praktisch sehr ungeeignet erscheinen mag, so war es dazu angetan, den störenden Einflüssen auf den Grund zu kommen. Zum genauen Studium aller Verhältnisse wurde wieder der erwähnte elektrolytische Apparat verwendet. Den Verlauf des Versuches zeigt folgende Zusammenstellung.

Zeit in Stund.	Stromstärke in Amp.	Spannung in Volt	Temp.	Kathoden-Potential in Volt	Eigen-Potential in Volt	Stromausbeute	Bemerkungen
	1,3	7	65°	— 0,32	— 0,44	90%	Lösung hellgrün
1	1,2	6,5	64°	— 0,35	— 0,44	90%	
2½	1,2	7	67°	— 0,38	— 0,42	95%	Kathode schwarz beschlagen gereinigt
3	1,3	7	67°	— 0,40	— 0,42	90%	
4	1,3	6	68°	— 0,40	— 0,42	90%	
5	1,1	7	64°	— 0,32	— 0,42	90%	Kathode beschlagen, gereinigt
6	1,1	7	64°	— 0,32	— 0,42	90%	
7	1,0	7	65°	— 0,26	— 0,42	85%	Kathode beschlagen, gereinigt
10	1,1	7	64°	— 0,28	— 0,40	90%	Beschlag
12	1,4	8	70°	— 0,48	— 0,42	100%	Lösung bräunlichgrün, Kathode blank
16	1,4	9	70°	— 0,38	— 0,40	100%	
18	1,4	9	70°	— 0,38	— 0,40	100%	
20	1,5	8	68°	— 0,32	— 0,40	100%	Lösung bräunlichgrün, Kathode blank, Schluss.

Obige Beobachtungen zeigen, daß mit jedesmaligem Auftreten des Beschlages eine bedeutende Steigerung des Potentiales eintrat, um nach Entfernung des ersteren wieder auf die normale Höhe zurückzugehen. Auch erwies es sich als zweckmäßig, stets mit geringer Stromstärke zu beginnen und erst nach konstanter Einstellung des Potentials eine allmähliche Steigerung derselben erfolgen zu lassen. Bemerkenswert ist, daß nach wiederholtem Entfernen der auftretenden Beschläge

die Kathode schließlich blank blieb, was schwer zu erklären wäre, wenn die Beschläge von Zersetzungs- oder Kondensationsprodukten des organischen Körpers hergerührt hätten. Es lag daher die Vermutung nahe, daß diese Beschläge vielleicht der Vanadinlösung entstammen könnten.

Zur Untersuchung dieser Frage wurde eine Probe der Vanadinlösung durch Zusatz von Schwefelsäure auf zweifache Normalität gebracht und unter Anwendung einer Tonzelle als Anodenraum für sich der Elektrolyse unterworfen. Es entstand auf der Kathode ein braunschwarzer, in dickeren Schichten schwarzer Beschlag, der sich in warmer verdünnter Salzsäure löste. In der schwach gelbgrün gefärbten Lösung ließ sich nur etwas Kupfer neben Spuren von Eisen nachweisen. Beim Verdampfen der Lösung verblieben dunkle amorphe undefinierbare Produkte. Es wurde also die gesamte Vanadinlösung in gleicher Weise behandelt und unter kräftigem Rühren mit einer Stromstärke von 8—10 Amp. der Elektrolyse unterworfen. Nach mehrstündiger Elektrolyse blieben die Beschläge auf der Kathode aus und die Vanadinlösung schien jetzt für die weiteren Versuche geeignet.

Daß diese Beschläge den Verlauf der Reduktion ungünstig beeinflußt hatten, zeigte das wesentlich bessere Ergebnis bei dem letzteren Versuch. Nachdem die Beschläge entfernt waren, hielten sich die Potentiale gut konstant und der Elektrolyt behielt bis zum Schlusse eine grünliche Farbe bei.

Beim Erkalten schied sich ein rein gelber Körper aus, der mit grünen Kristallen von Vanadinsalzen durchsetzt war. Letztere wurden durch Auswaschen mit kaltem Wasser entfernt. Nach dem Trocknen auf Ton wurden 6 g von dem gelben Körper erhalten. Das Filtrat wurde wie früher von Alkohol befreit und dann stark mit Wasser verdünnt. Hierbei schieden sich nochmals 19 g ab. Das erhaltene Produkt wurde mehrmals mit verdünnter Salzsäure (spez. G. 1,05) in der Wärme extrahiert, aus der salzsauren Lösung durch starkes Verdünnen mit Wasser gefällt, um die durch Ammoniak mögliche Fällung des Diamins zu verhindern, worauf die entstandenen Niederschläge noch zweimal aus 40% iger Essigsäure umkristallisiert wurden. Auf diese Weise konnte der Schmelzpunkt auf 136° gebracht werden. Jakob gibt von seinem Körper einen Sinterungspunkt von 108° und einen Schmelzpunkt von 127° an, während nach Literatur-

angaben der Schmelzpunkt des 4-Amido — 2—6 — Dinitrotoluols 166° beträgt. Die weiteren Reinigungs- und Identifizierungsversuche sollen später noch ausführlich beschrieben werden.

Nachdem auf Grund der gemachten Erfahrungen die störenden Einflüsse beseitigt waren, versuchte ich nochmals durch Anwendung höherer Stromstärke bei entsprechend größerer Kathodenfläche den Prozeß für praktische Zwecke zu beschleunigen um weitere Mengen des Dinitrodoluidins zu erhalten. Als Apparat diente, wie früher bereits, ein offener Porzellanbecher mit großer Tonzelle zwecks kräftiger Rührung. Die Kathode war ein Kupferdrahtnetz von 2 qdcm einseitiger Oberfläche. Die Zusammensetzung des Elektrolyten blieb dieselbe wie früher. Der Verlauf des Versuches ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

Zeit in Stunden	Stromstärke in Amp.	Spannung in Volt	Temperatur	Kathoden-Potential	Bemerkungen
—	2,4	3,5	40°	— 0,35	Lösung hellgrün
1	2,6	3	67°	— 0,39	
2	2,6	3	67°	— 0,41	
4	2,6	3	65°	— 0,39	Unterbrechung, Zusatz von 3 ccm kz. H_2SO_4
5	2,6	3	60°	— 0,41	
7	2,6	3	60°	— 0,41	
10	2,6	3	60°	— 0,39	Lösung bräunlichgrün, Kathode blank, Schluss.

Obige Beobachtungen, zeigen, daß die Potentiale während der ganzen Versuchsdauer mit einer geringen Schwankung von 0,02 Volt gut konstant blieben. Auch behielt die Lösung bis zum Schlusse eine grünliche Farbe. Die Kathode blieb völlig frei von Beschlägen. Bereits beim Erkalten der Lösung schieden sich 17 g von einem rein hellgelben Körper ab, dem auch diesesmal etwas Vanadinsalze beigemengt waren. Nach dem Verdampfen des Alkohols und Verdünnen mit Wasser wurden nochmals 7 g erhalten, was insgesamt eine Materialausbeute von 86% entspricht. Durch Ausäthern des ammoniakalisch gemachten Filtrates waren keine weiteren Ausbeuten mehr zu erzielen.

Durch wiederholtes Umkristallisieren der erhaltenen Produkte aus 40%iger Essigsäure konnte auch nur ein Schmelzpunkt von 136° erreicht werden. Ein Versuch, durch Destillation mit Wasserdampf eine weitere Reinigung zu erzielen, mißlang. Ferner wurde versucht, mit Hilfe des salzsauren

Salzes ein reines Produkt zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde in die möglichst konzentrierte salzsaure Lösung des Amins Salzsäuregas eingeleitet, wobei das salzsaure Salz in blaßroten Kriställchen auskristallisierte. Dieses wurde wiederum in verdünnter Salzsäure gelöst und dann nochmals in gleicher Weise ausgefällt. Das aus dem salzsaurem Salz durch Spaltung mit Wasser erhaltene Amin zeigte jedoch ebenfalls einen Schmelzpunkt von nur 136°. Hierbei sei gleichzeitig erwähnt, daß die bei der Extraktion des Amins mit verdünnter Salzsäure erhaltenen schwach rötlich gefärbten Rückstände großenteils aus dem salzsauren Salz bestanden, denn bei wiederholtem Aufkochen mit Wasser ging nachher noch ein beträchtlicher Teil in Lösung um beim Erkalten als freie Base wieder auszufallen. Nachdem auch dieser Weg nicht zum Ziele führte, wurde zur Vermeidung zu großen Materialverbrauches nur ein Teil des in genannter Weise gereinigten Produktes nochmals derselben Behandlung unterworfen. Es wurde mit verdünnter Salzsäure extrahiert, aus dieser Lösung durch Verdünnen mit Wasser gefällt, dann aus Essigsäure, Alkohol und schließlich aus Chloroform umkristallisiert. Das so erhaltene Produkt zeigte nach anhaltendem Trocknen im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure den Schmelzpunkt 151°. Es wurde schließlich um Oxydation zu vermeiden, im Kohlensäurestrom längere Zeit auf 110° erhitzt, wodurch der Schmelzpunkt auf 160° anstieg. Es ist also nicht unwahrscheinlich, daß das Dinitroamidotoluol Wasser gebunden enthält, das sehr schwer zu entfernen ist. Das erhaltene Amin zeigte unter dem Mikroskop nadelige Kriställchen neben solchen von breiter prismatischer Form. Es erwies sich als leicht löslich in Alkohol, Essigsäure, Chloroform, Benzol, sehr schwer in Äther und in heißem Wasser. Bemerkenswert ist, daß es die sonst primären Aminen eigentümliche Reaktion mit Chloroform und alkoholischem Kali nicht gab, was wohl der Gegenwart der beiden Nitrogruppen zuzuschreiben ist. Trotzdem läßt sein übriges Verhalten keinen Zweifel darüber, daß wir es tatsächlich mit einem Amidokörper zu tun haben.

Seine Konstitution sollte noch durch Diazotierung ermittelt werden. Bekanntlich ist die Diazotierung von Aminen mit mehreren sauren Substituenten mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Jakob hatte versucht, dieselbe nach der Hollemannschen Methode in stark schwefelsaurer Lösung durchzu-

führen, doch war dies nur schlecht gelungen. Deshalb versuchte ich nach dem neuerdings von W i t t angegebenen Verfahren zum Ziele zu gelangen[1]). Die Salze solch schwacher Basen werden durch Wasser leicht hydrolytisch gespalten in die freien Basen, welche der Diazotierung nicht zugänglich sind. W i t t sucht diese hydrolytische Spaltung zu verhindern durch Anwendung von konzentrierter Salpetersäure und stellt die zur Diazotierung erforderlichen Mengen salpetriger Säure durch Reduktion der entsprechenden Menge Salpetersäure mit Kaliummetabisulfit her.

$$K_2 S_2 O_5 + 2\ HNO_3 = K_2 S_2 O_7 + 2\ HNO_2.$$

Es wurden 4 g von dem erhaltenen Amin mit der berechneten Menge Kaliummetabisulfit zerrieben und in die dreifache Menge konzentrierter Salpetersäure eingetragen. Die so erhaltene blutrote Lösung wurde mit gehacktem Eis verdünnt, mit wenig Kupfersulfat versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt. Unter stürmischer Stickstoffentwicklung färbte sich die Lösung schwach grün. Diese wurde alsdann mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat schieden sich beim Erkalten seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 65° neben wenig unverändertem Trinitrotoloul in öligen, bald erstarrenden Tropfen ab, welch letzteres also in dem Rohprodukt noch in geringer Menge enthalten war. Die ersteren sind identisch mit dem 2—6 Dinitro 1—Methylbenzol und beweisen somit, daß wir es tatsächlich mit dem erwartenden 4-Amido — 2—6-Dinitrotoluol zu tun haben.

Reduktion des 2—6 Dinitro 4- Toluidins.

Im Folgenden sollte nun versucht werden, bei dem erhaltenen 2—6 Dinitro 4-Toluidin abermals eine Nitrogruppe in die Amidogruppe überzuführen. Zur Vermeidung größerer Materialverluste wurde das vorher erhaltene Dinitrotoluidin nur einmal aus 40% iger Essigsäure umkristallisiert. Der Elektrolyt hatte folgende Zusammensetzung:

10 g Dinitrotoluidin, 100 ccm Alkohol, 10 ccm kz. Schwefelsäure, 75 ccm 9% ige Vanadylsulfatlösung, die übrigen Versuchsbedingungen blieben dieselben wie vorher. Den Verlauf des Versuches veranschaulicht folgende Tabelle:

[1]) Ber. 13, S. 2953.

Zeit in Stund.	Stromstärke in Amp.	Spannung in Volt	Temp.	Kathoden-Potential in Volt	Eigen-	Stromausbeute	Bemerkungen
—	1	9	65°	— 0,02	— 0,58	90%	Lösung hellbraun
1	1,3	7	63°	— 0,02	— 0,56	90%	
4	1,3	7	70°	— 0,02	— 0,52	95%	
6	1,2	7	68°	— 0,02	— 0,52		
8	0,9	8	67°	+ 0,03	— 0,50	98%	Lösung braun, Kathode blank, Schluss.

Beim Erkalten der Lösung sowie auch durch Verdünnen mit Wasser fiel nur ein geringer brauner total harziger Niederschlag auf, der weiter keine Berücksichtigung fand. Während es bei den bisherigen Versuchen leicht war, eine Trennung des organischen Körpers von dem Vanadin durchzuführen, machte es sich hier fühlbar, daß durch den Vanadinzusatz auch ein wesentlicher Vorteil der Elektroreduktion verloren geht, nämlich, daß hierbei der zu reduzierende Körper nicht durch das Reduktionsmittel verunreinigt wird. Beim Einengen der Lösung erwies sich das Diamin als zersetzlich. Es mußte deshalb aus der ammoniakalischen Lösung durch wiederholtes Ausäthern gewonnen werden. Die ätherische Lösung wurde mit geglühter Pottasche getrocknet. Beim Verdampfen des Äthers wurden 6 g des Diamins in roter pulveriger Form erhalten. Zur Reinigung wurde dasselbe in möglichst wenig sehr verdünnter Salzsäure gelöst, wobei nur ein geringer dunkler Rückstand blieb, und dann mit Ammoniak in geringem Überschusse gefällt. Erst nach wiederholter gleicher Behandlung und nachherigem zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser und Trocknen bei 110° wurde der richtige Schmelzpunkt von 132° erreicht. Aber auch im übrigen stimmten die für das 6-Nitro —2—4 Diamidotoluol angegebenen Eigenschaften. Es löste sich leicht in heißem Wasser, wenig in kaltem, leicht in Alkohol, etwas schwerer in Äther und sehr leicht in verdünnten Säuren. Aus heißem Wasser wurde es in roten prismatischen Kriställchen erhalten. Auch die Analyse bestätigte die Identität des Körpers mit dem erwähnten Nitrotoluylendiamin. Für die bei 110° getrocknete Substanz ergaben sich folgende Werte:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff
	50,53%	5,40%	25,05%
Berechnet wurden:	50,30%	5,39%	25,27%

Die lufttrockene Substanz enthielt 1 Molekül Kristallwasser.

Es wurden gefunden:

Berechnet:	45,78% C	5,85 H	22,78% N
	45,78%	5,94%	22,70%

Es war also die Reduktion in gewünschtem Sinne und zwar mit einer Materialausbeute von 75% verlaufen.

Bei dem nun folgenden Kontrollversuch blieben die einzelnen Versuchsbedingungen dieselben wie beim vorigen Versuch, hingegen sollte die nachherige Verarbeitung des Elektrolyten eine Vereinfachung erfahren:

Zeit in Stunden	Stromstärke in Amp.	Spannung in Volt	Temperatur	Kathoden-Pontential in Volt	Eigen-	Stromausbeute	Bemerkungen
1	1,3	7	64°	— 0,09	— 0,62	70%	Lösung bräunl.-grün
2	1,2	7,5	70°	— 0,07	— 0,60	90%	
4	1,3	9	69°	— 0,07	— 0,60	97%	
6	1,4	9	69°	— 0,07	— ,058		Lösung braun
7	1,4	9	68°	— 0,07	— 0,58	95%	Lösung rotbraun, Kathode blank Schluss.

Die Potentiale blieben während der ganzen Versuchsdauer gut konstant, sie zeigen keine wesentliche Abweichung von den beim vorigen Versuche gemessenen. Beim Erkalten des Elektrolyten schied sich ein rotbrauner Körper ab, von dem nach dem Trocknen auf Ton 2 g in dunkelroter pulveriger Form erhalten wurden. In der Lösung wurde versucht, eine Trennung des organischen Körpers von dem Vanadin herbeizuführen durch Aufkochen mit überschüssigem Bariumkarbonat, wodurch sowohl die Schwefelsäure, als auch das Vanadin aus der Lösung entfernt wird. Gleichzeitig ist durch Extraktion des Niederschlages mit verdünnter Schwefelsäure eine leichtere Regeneration des Vanadins möglich, während es sonst auf viel umständlicheren Wege wiedergewonnen werden mußte, durch Verdampfung der mit organischen Körpern stark verunreinigten Restlaugen und Glühen des Rückstandes. Da der Bariumsulfatniederschlag organische Körper einschloß, so wurde er zuerst mit heißem Wasser, und dann mit Alkohol bis zur Entfärbung ausgewaschen. Beim Erkalten der Lösung fielen 5 g eines rotbraunen Körpers aus. Beide Produkte wurden wie beim vorigen Versuch behandelt. Doch hinterließ besonders das letztere bei der Extraktion mit Salzsäure bedeutend mehr harzige Produkte als beim vorigen Versuch. Das Filtrat wurde,

um Zersetzungen der freien Base zu vermeiden, mit Salzsäure eingeengt. Es kristallisierte jedoch das salzsaure Salz nicht aus. Der beim Verdampfen hinterbleibende braune Rückstand löste sich zum Teil sowohl in heißem Wasser als auch in verdünnter Essigsäure. Die aus diesen Lösungen mit Ammoniak gefällten Produkte waren leider harziger Natur. Es ist jedoch auf Grund der während des Verbrauches gemachten Beobachtungen anzunehmen, daß die in diesem Falle weniger günstigen Resultate lediglich auf nachträgliche Veränderungen innerhalb der Lösung zurückzuführen sind.

Da ich das erhaltene Nitrotoluylendiamin nochmals der Reduktion unterwerfen wollte, mußte ich noch mehr Material herstellen. Um aber dabei Vanadin zu sparen, bediente ich mich hierzu der rein chemischen Methode durch Reduktion von Trinitritoluol mit alkoholischem Schwefelammonium [1]), welche aber, wie folgende Angaben ersehen lassen, viel ungünstiger verlief, als die elektrolytische Darstellungsweise.

35 g Trinitritoluol wurden mit starkem alkoholischem Schwefelammonium übergossen, wobei ersteres allmählich mit blutroter Farbe in Lösung ging und gleichzeitig schwache Wärmeentwicklung auftrat. Dann wurde die erhaltene Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft und der verbleibende gelbbraune Rückstand wiederholt mit verdünnter Salzsäure extrahiert. Es zeigte sich leider, daß während des Eindampfens weitgehende Zersetzung stattgefunden hatte, so daß der Rückstand außer dem abgeschiedenen Schwefel großenteils nur harzige Körper enthielt. Aus dem salzsauren Auszuge wurden durch Fällen mit Ammoniak nur 5 g eines ziemlich unreinen Produktes erhalten, das in früher beschriebener Weise gereinigt wurde. Mit Essigsäure ließ sich zwar aus den Rückständen noch ein blutroter Auszug gewinnen, aber der hieraus mit Ammoniak gefällte Niederschlag war durchaus harziger Natur.

Reduktion des 6—Nitro—2—4—Diamidotoluols.

Zur Verwendung gelangte das bei den vorhergehenden Versuchen gewonnene Nitrotoluylendiamin. Der Elektrolyt hatte folgende Zusammensetzung:

[1]) Ber. II. S. 218.

5 g Nitrotoluylendiamin, 10 ccm kz. Schwefelsäure, 40 ccm Alkohol, 60 ccm Wasser, 55 ccm 9% ige Vanadinsulfatlösung. Den Verlauf des Versuches zeigt folgende Tabelle:

Zeit in Stunden	Stromstärke in Amp.	Spannung in Volt	Temperatur	Kathoden-Potential in Volt	Eigen-Potential in Volt	Stromausbeut	Bemerkungen
—	1	7	30°	+ 0,19	— 0,48	44%	Lösung grün
1	0,8	7	59°	+ 0,19	— 0,46	89%	
2	0,8	7	57°	+ 0,29	— 0,42	81%	
3	1,1	7	66°	+ 0,33	— 0,40	81%	
4	1,1	7	66°	+ 0,33	— 0,40	50%	Lösung braungrün
5	1,1	7	65°	+ 0,39	— 0,40	5%	Starke Gasentwicklung, Kathode blank, Schluss.

Bemerkenswert ist bei diesem Versuch der Reduktion zum Triamin das hohe kathodische Potential, das wie theoretisch zu erwarten war, eine Steigerung erfahren mußte, in dem Maße als die depolarisierende Wirkung des organischen Körpers geringer wurde. Ebenso war der plötzliche Abfall der Stromausbeute zu erwarten. Nach dem Aussehen des Elektrolyten sowie der Elektrode schien der Prozeß einen günstigen Verlauf genommen zu haben.

Beim Erkalten des Elektrolyten fand keine Ausscheidung statt. Beim Verdampfen des Alkohols färbte sich die Lösung blutrot. Wegen der außerordentlich großen Zersetzlichkeit der freien Base versuchte ich die Abscheidung in Form irgendwelchen Salzes vorzunehmen. Mit anorganischen Säuren war eine Fällung nicht zu erzielen. Hingegen erzeugte Pikrinsäure einen braunroten, kristallinischen Niederschlag, der leicht löslich war in heißem Wasser, etwas schwerer in Alkohol. Er wurde aus heißem Alkohol umkristallisiert und hierbei in Form von braunen glänzenden Blättchen erhalten. Hierauf wurde dann durch Versetzen mit starker Natronlauge die freie Base als rötliches Öl abgeschieden, das sofort mit Äther ausgezogen wurde. In die schwach gelb gefärbte ätherische Lösung wurde Salzsäuregas eingeleitet, wobei sich ein weißliches Öl abschied, das bald zu weißen Kriställchen erstarrte. Dieses Verhalten entspricht dem salzsauren Triamidotoluol. Der Versuch aus den Restlaugen durch Übersättigen mit Chlorwasserstoffgas und Extrahieren des Niederschlages mit absolutem Alkohol weitere Mengen zu gewinnen, hatte keinen Erfolg. Wenigstens war

aber konstatiert worden, daß die Reduktion in gewünschtem Sinne verlaufen war.

Wie die Ergebnisse der vorhergehenden Versuche ersehen lassen, war es also bei dem Trinitrotoluol gelungen, die drei Nitrogruppen einzeln nacheinander der Reduktion zu unterwerfen und die dabei entstehenden Amidokörper zu isolieren, nachdem die störenden Einflüsse erkannt und beseitigt worden waren. Grundbedingung für einen guten Verlauf der Prozesse ist nach den gemachten Beobachtungen vor allem unbedingte Reinheit des verwendeten Vanadins, da selbst die geringsten Mengen von Verunreinigungen auf der Kathode Beschläge erzeugen und damit zu Potentialschwankungen führen können, die dem Reduktionsverlauf ein ganz anderes Gepräge geben. Auf genannter Weise war es also möglich geworden den Trinitrokörper glatt ohne Bildung von Nebenprodukten in den entsprechenden Dinitroamidokörper überzuführen und auch der Diamidonitrokörper ließ sich aus letzterem mit guten Ausbeuten gewinnen. Wenn beim Triamidokörper dessen Zersetzlichkeit auch eine größere Ausbeute unmöglich machte, so ließ sich doch zeigen, daß seine Bildung stattgefunden hatte, und somit die stufenweise Reduktion des Trinitritoluols vollständig in gewünschter Weise durchgeführt worden war.

Reduktion der Pikrinsäure.

In gleicher Weise wie beim Trinitriloluol sollte nun auch bei der Pikrinsäure versucht werden, eine stufenweise Reduktion zu ermöglichen. Die Reduktion derselben zu Pikraminsäure wurde bereits von J a k o b mit Erfolg durchgeführt. Zum Studium der hierbei auftretenden Verhältnisse, sowie zur Gewinnung von Pikraminsäure zu weiterer Reduktion wurden die diesbezüglichen Versuche wiederholt unter Innehaltung der von J a k o b angegebenen Bedingungen. Der dabei verwendete elektrolytische Apparat ist der gleiche wie der beim Trinitrotoluol beschriebene. Als Kathode diente ein Kupferdrahtnetz, da schon J a k o b nachgewiesen hatte, daß bei Verwendung von anderem Elektrodenmaterial totale Verharzung eintritt. Der Elektrolyt war folgendermaßen zusammengesetzt:

30 g Pikrinsäure, 10 ccm kz. Schwefelsäure, 180 ccm Alkohol, 100 ccm 9% ige Vanadylsulfatlösung. Der Verlauf des Versuches ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

Zeit in Stund.	Stromstärke in Amp.	Spannung in Volt	Temp.	Kathoden-Potential in Volt	Eigen-Potential in Volt	Stromausbeute	Bemerkungen
—	1,1	7	55°	— 0,41	— 0,62	100%	Lösung olivgrün
2	1	7	63°	— 0,41	— 0,60		
6	1,1	7,5	65°	— 0,41	— 0,60	100%	Unterbrechung
9	1,4	8	62°	— 0,38	— 0,60	100%	Ger. Beschlag
12	1,2	7,5	70°	— 0,41	— 0,60		
14	1	7,5	64°	— 0,37	— 0,58		Unterbrechung
18	1,3	7,5	70°	— 0,35	— 0,58		Lösg. braungrün
21	1,0	8	55°	— 0,19	— 0,58	100%	Schluß.

Die kathodischen Potentiale blieben während der ganzen Versuchsdauer gut konstant. Da bei diesem und den nächstfolgenden Versuchen noch die ursprüngliche Vanadinlösung verwendet worden war, so traten noch Beschläge auf die eine zeitweilige Erhöhung des Potentials zur Folge hatten. Nach Entfernung derselben ging es stets wieder auf seine normale Höhe zurück. Die Lösung behielt bis zum Schlusse des Versuches einen grünlichen Farbton bei. Beim Erkalten des Elektrolyten schied sich ein grüner kristallinischer Niederschlag von Vanadinsalzen aus, der mit roten Nädelchen von Pikraminsäure durchsetzt war, welche letztere mit heißem Alkohol extrahiert wurde. Aus dem alkoholischen Auszug wurden durch Kristallisation 3 g Pikraminsäure gewonnen, die den angegebenen Schmelzpunkt von 169° zeigte. Aus dem Filtrat wurden durch Verdünnen mit Wasser nochmals 19 g abgeschieden. Das so erhaltene Produkt wurde aus heißem Alkohol umkristallisiert und besaß die Form feiner roter Nädelchen. Aus größeren Mengen Chloroform kristallisierte ein Teil in größeren Nadeln von hellroter Farbe. Aus dem ammoniakalischen Filtrat wurde durch Ausäthern keine weitere Ausbeute mehr erzielt. Daß wir es wirklich mit Pikraminsäure zu tun haben, beweist einerseits unzweifelhaft der Schmelzpunkt, andererseits die beobachteten physikalischen und chemischen Eigenschaften. Sie löste sich in Ammoniak mit blutroter Farbe. Leicht löslich war sie ferner in Alkohol, Eisessig, Benzol Chloroform, schwer in Wasser und in Mineralsäuren. Die Materialausbeute betrug im ganzen 85%.

Auch hier wurde versucht, den Reduktionsprozeß praktisch zu beschleunigen durch Anwendung höherer Stromstärke bei entsprechend größerer Kathodenfläche. Es wurde mit 2,5 Amp. bei 2 qdcm Kathodenfläche gearbeitet. Als Apparat

diente der früher erwähnte Porzellanbecher. Den Verlauf des Versuches zeigt folgende Tabelle:

Zeit	Stromstärke in Amp.	Spannung in Volt	Temperatur	Kathoden-Potential	Bemerkungen
1	2,4	3	65°	— 0,53	Lösung hellgrün
4	2,5	3	65°	— 0,35	Unterbrechung
5	2,3	4	60°	— 0,15	Zugabe von etwas Kupfervitriol
7	2,6	3	60°	— 0,35	
9	2,5	3	59°	— 0,27	
10	2,5	3	60°	— 0,19	Lösung braungrün, Schluss

Die anfangs hellgrüne Lösung behielt auch diesmal bis zum Schlusse einen grünlichen Ton bei. Die Kathode blieb frei von Beschlägen. Ein vorübergehender Anstieg des kathodischen Potentials wurde durch Zusatz von etwas Kupfervitriol wieder rückgängig gemacht, wodurch eine leichte Verkupferung der Elektrode erzielt wurde. Im übrigen hielten sich die Potentiale bis gegen Ende des Prozesses gut konstant.

Beim Erkalten des Elektrolyten fiel ein grüner Niederschlag aus, der mit roten Nädelchen von Pikraminsäure durchsetzt war, wovon in gleicher Weise wie vorher durch Extraktion mit heißem Alkohol 5 g erhalten wurden. Nach dem Verdampfen des Alkohols und Verdünnen mit Wasser schieden sich aus der Lösung nochmals 17 g ab. Im Filtrate hiervon kristallisierten nach längerem Stehen gelbe Nädelchen des später zu beschreibenden Diamidonitrophenols aus. Durch Ausäthern der ammoniakalisch gemachten Lösung wurden keine weiteren Mengen mehr erhalten.

Reduktion der Pikraminsäure.

Als Ausgangsmaterial dienten teils die bei den vorigen Versuchen gewonnenen Produkte, teils das käufliche Kahlbaumsche Präparat. Zur Innehaltung möglichster niedriger Potentiale wurde zunächst mit einer Stromstärke von 1,3 Amp. auf 1½ qdcm Kathodenfläche gearbeitet. Der Elektrolyt war folgendermaßen zusammengesetzt:

20 g Pikraminsäure, 10 ccm kz. Schwefelsäure, 150 ccm Alkohol, 100 ccm 9%ige Vanadinsulfatlösung. Den Verlauf des Prozesses zeigt folgende Zusammenstellung:

Zeit in Stund.	Stromstärke in Amp.	Spannung in Volt	Temp.	Kathoden-Potential in Volt	Eigen-Potential in Volt	Stromausbeute	Bemerkungen
—	1,3	6,5	55°	— 0,31	— 0,45	90%	Lösung braunrüu
2	1,3	7	65°	— 0,25	— 0,43	88%	
4	1,1	7	57°	— 0,19	— 0,43	85%	Kathode schwarz beschlagen, gereinigt
6	1,3	7	70°	— 0,21	— 0,39		
8	1,2	7	71°	— 0,19	— 0,39	80%	Schwarzer Beschl.
12	1,3	7	70°	— 0,19	— 0,37	80%	Schluß

Die Lösung behielt während des ganzen Versuches eine braungrüne Farbe bei. Da in diesem Versuche noch die ungereinigte Vanadinlösung verwendet worden war, traten auch hier stets die lästigen Beschläge auf der Kathode auf und es mußte letztere jeweils mit verdünnter Salpetersäure wieder gereinigt werden. Die kathodischen Potentiale waren deshalb auch starken Schwankungen unterworfen, was für den Reduktionsverlauf ein ungünstiges Anzeichen bedeutet.

Aus der braungrünen Lösung schied sich beim Erkalten ein braunschwarzer schmieriger Niederschlag ab, bei dem eine Kristallisation nicht zu erzielen war. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fiel ein flockiger brauner Niederschlag aus, der jedoch nur aus harzigen Produkten neben wenig unveränderter Pikraminsäure bestand. Im Filtrate kristallisierten nach längerem Stehen prächtige goldgelbe Nadeln in geringer Menge aus, die aus den 2—4 Diamido- 6-Nitrophenol zu bestehen schienen. Sie wurden filtriert und zwecks Umkristallisieren in wenig Alkohol gelöst, aber beim Verdunsten des Alkohols trat Zersetzung ein unter Braunfärbung der anfangs gelben Lösung und Abscheidung harziger amorpher Massen.

Um das Diamin in Form seines beständigeren schwefelsauren Salzes zu erhalten, wurde bei dem nun folgenden Versuch zur Vermeidung hydrolytischer Spaltung unter möglichstem Ausschluß von Wasser gearbeitet. Der Elektrolyt hatte folgende Zusammensetzung:

20 g Pikraminsäure, 170 ccm Alkohol, 30 ccm 30%ige Vanadylsulfatlösung, 10 ccm kz. Schwefelsäure. Den Verlauf des Versuches veranschaulicht folgende Zusammenstellung:

Zeit in Stund.	Stromstärke in Amp.	Spannung in Volt	Temp.	Kathoden-Potential in Volt	Eigen-Potential in Volt	Stromausbeute	Bemerkungen
—	1	8	50°	+ 0,31	— 0,40	28%	Lösung rotbraun
1	1	8	60°	— 0,31	— 0,45	95%	
2	1,3	7,5	60°	— 0,27	— 0,55	95%	Ausscheidung eines gelben Niederschlags
3	1,3	9	65°	— 0,23	— 0,59	96%	
4	1,3	10	68°	— 0,25	— 0,59	96%	Ausscheidung von Vanadinsalzen aus der Kath. Untersuchung
5	1,3	10	65°	— 0,21	— 0,57		Dicker, grüngelber Niederschl. Filtriert
6	1,3	10	60°	— 0,01	— 0,51	90%	
7	1,3	10	68°	— 0,03	— 0,49	95%	
8	1,3	10	66°	— 0,03	— 0,49	95%	Beschlag
9	1,2	10	66°	— 0,01	— 0,47	92%	Lösung rotbraun. Schluss.

Die anfangs sehr hohen Potentiale konnten dadurch erniedrigt werden, daß die Stromstärke auf ein Minimum reduziert und erst nach konstanter Einstellung des Potentiales allmählich wieder erhöht wurde. Nach einiger Zeit fiel ein grüngelber Niederschlag aus, mit dessen Abscheidung dann ein starker Potentialabfall verknüpft war. Mit zunehmender Menge des Niederschlages wurde jedoch der Stromdurchgang in erheblicher Weise erschwert, da jener in dicken Schichten die Elektrode bedeckte. Es war daher nötig, den Niederschlag zu filtrieren und die Lösung für sich weiter zu reduzieren. Doch zeigte der weitere Verlauf alsdann sehr ungünstige Verhältnisse indem sich auf der Kathode schmierige schwarze Beschläge bildeten, wodurch das kathodische Potential eine beträchtliche Erhöhung erfuhr, welche die Reduktion in ganz anderem Sinne verlaufen ließ. Der erhaltene gelbe Niederschlag enthielt wiederum bedeutende Mengen von Vanadinsalzen eingeschlossen und vor allem hatten sich letztere auch in dicken Schichten auf der Kathode abgesetzt. Der ausgeschiedene gelbe Niederschlag erwies sich als löslich in heißem Wasser unter Hinterlassung von etwas unveränderter Pikraminsäure. Aus der gelben wässerigen Lösung kristallisierten bei dem Erkalten prächtige gelbe Nadeln aus, die sich in Mineralsäuren lösten und beim Verdünnen mit Wasser wieder ausfielen. Mit überschüssigem Alkali gaben die geringsten Mengen hiervon bereits eine intensiv blutrote Färbung. In der salzsauren Lösung des Körpers ließ sich mit Bariumchlorid Schwefelsäure nachweisen. Wie Aussehen und Verhalten bekunden, haben wir es mit dem

schwefelsauren Salz des 2—6 Diamido—4—Nitrophenols zu tun, dessen weitere Identifizierung später angeführt sei. Die Ausbeute betrug 5 g. Aus dem Elektrolyten schieden sich beim Neutralisieren mit Natriumbikarbonat nur noch braune amorphe Produkte ab, deren Verarbeitung nicht lohnend schien.

Wie obiger Versuch zeigte, hat die Anwendung sehr stark alkoholischer Lösung den Nachteil, daß außer dem schwefelsauren Diamdonitrophenol auch der größte Teil des Vanadins sich ausscheidet, wodurch der weitere Verlauf der Reduktion sehr ungünstig beeinflußt wird. Um diese Ausscheidung zu verhindern, wurde bei dem nun folgenden Versuch möglichst wenig Alkohol angewendet und die Hydrolyse des ersteren durch Anwendung einer stärker sauren Lösung zu vermeiden gesucht. Der Elektrolyt war folgendermaßen zusammengesetzt:

10 Pikraminsäure, 80 ccm 9%ige Vanadylsulfatlösung, 20 ccm Alkohol, 10 ccm kz. Schwefelsäure, 80 ccm dreifach normale Schwefelsäure. Infolge des Mangels an Alkohol ließ sich nur eine entsprechend geringere Menge Pikraminsäure in Lösung bringen. Den Verlauf des Versuches zeigt folgende Tabelle:

Zeit in Stund.	Stromstärke in Amp.	Spannung in Volt	Temp.	Kathoden-Potential in Volt	Eigen-Potential in Volt	Stromausbeute	Bemerkungen
1	1,4	8	70°	— 0,33	— 0,47	65%	Lösung hellgrün
2	1,6	7,6	70°	— 0,35	— 0,37	95%	
3	1,5	7,5	68°	— 0,31	— 0,37	98%	
4	1,7	7	65°	— 0,33	— 0,37		
5	1,5	8	65°	— 0,33	— 0,37	100%	Lösg. dunkelgrün
6	1,5	8	60°	— 0,31	— 0,35	82%	Kathode blank, Schluss.

Wie obige Beobachtungen zeigen war ein günstiger Reduktionsverlauf zu erwarten, denn die Potentiale hielten sich auf relativ niedriger Stufe gut konstant. Auch behielt die Lösung bis zum Schlusse ihre grüne Farbe bei, und die Elektrode blieb vollkommen frei von Beschlägen.

Beim Erkalten der Lösung fiel nur ein sehr geringer brauner Niederschlag aus, der nicht weiter berücksichtigt werden konnte. Die Verarbeitung des Elektrolyten zeigte jedoch, daß diesmal die Reduktion in ganz anderem Sinne verlaufen war. Die Lösung gab keine der vorerwähnten Reaktionen des Diamidonitrophenols. Sie nahm beim Übersättigen mit Ammoniak nur eine etwas dunklere Färbung an, zeigte aber in keiner

Weise die selbst für Spuren des Diamidonitrophenols so charakteristische Rotfärbung. Dagegen schied die mit Natriumbikarbonat neutralisierte Lösung auf Zusatz von Kupfervitriol sofort metallisches Kupfer ab. Auch reduzierte sie ammoniakalische Silberlösung. Beide Reaktionen lassen schließen, daß ein Hydroxylaminderivat entstanden war. Durch annähernde Neutralisation mit Natriumbikarbonat und Versetzen mit Alkohol fiel aus der Lösung ein grünliches Öl aus, das bald zu einer schmutzig-weißen Masse erstarrte. Durch wiederholtes Lösen in Wasser und Wiederausfällen mit Alkohol nahmen die Lösungen schließlich eine indigoblaue Färbung an. Durch Einengen des Elektrolyten war eine Kristallisation nicht zu erzielen, indem dabei Zersetzung eintrat. Es wurde alsdann versucht, eine Abscheidung in Form eines Kondensationsproduktes mit Aldehyden zu erreichen. Benzaldehyd gab nur eine Emulsion, die zur Weiterverarbeitung nicht geeignet erschien. Formaldehyd hingegen fällte nach dem Verdünnen der stark schwefelsauren Lösung mit Wasser einen zitronengelben, voluminösen Niederschlag aus, der in Alkohol und Äther unlöslich war, wenig löslich in Essigsäure, leicht löslich in Alkalien, in Säuren löste er sich nur teilweise, während der Rückstand eine dunkle Färbung annahm. An der Luft trat sofortige Zersetzung ein, unter Auftreten einer braunschwarzen Färbung. Pikrinsäure gab einen etwas beständigeren, ebenfalls gelben Niederschlag. Die diesbezüglichen Untersuchungen wurden, weil außerhalb des Rahmens dieser Arbeit liegend, nicht weiter fortgesetzt.

Zur Identifizierung des Diamidonitriphenols wurde versucht, dessen schwefelsaures Salz nach dem Wittschen Verfahren zu diazotieren, jedoch ohne Erfolg. Auch ein Versuch, das Bariumsalz herzustellen durch Versetzen der ammoniakalischen Lösung des Diamidonitrophenols mit Bariumchlorid mißlang. Es fiel nur ein sehr geringer braunschwarzer Niederschlag aus, in dem überhaupt kein Barium nachzuweisen war. Deshalb wurde die wässerige Lösung des Diamidonitrophenols mit Bariumhydroxyd bis zur alkalischen Reaktion versetzt und das überschüssige Barium durch Einleiten von Kohlendioxyd gefällt. Aus dem Filtrat fielen jedoch beim Einengen nur braunschwarze amorphe Produkte aus. Dagegen gelang es die Identifizierung über die freien Base zu bewerkstelligen.

Zu diesem Zwecke wurde das schwefelsaure Salz in wenig

heißem Wasser gelöst und vorsichtig mit Natriumbikarbonat neutralisiert. Es schied sich ein gelber Niederschlag aus, der abfiltriert und mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der SO_4-Reaktion ausgewaschen wurde. Für sich allein ließ sich das Diamidonitrophenol nicht aus Wasser umkristallisieren. Weitgehende Zersetzungen führten zu erheblichen Verlusten. Das erhaltene Produkt war braun gefärbt. Durch Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle wurden prächtige goldgelbe Nadeln erhalten, die sofort abfiltriert und im Vakuumexsikkator getrocknet wurden. Ein Schmelzpunkt ließ sich nicht konstatieren, da über 140° unter Dunkelfärbung Zersetzung eintrat.

Zum Zwecke der Analyse wurde die Substanz im Thermostaten bei 125—130° getrocknet. 0,0844 g Substanz ergaben 19,5 ccm Stickstoff bei 727,5 mm Barometerstand und 22,5°, entsprechend 24,83% Stickstoff. Berechnet wurden 24,85%. Es war also tätsächlich das erwartete Diamidonitrophenol erhalten worden, wenngleich vom reinen Produkt nur eine geringe Ausbeute zu erzielen war. Die Materialausbeute betrug 29%.

Reduktion des 2—6 Diamido—4—Nitrophenol.

Um nun das Diamidonitrophenol in das entsprechende Triamidophenol überführen zu können, suchte ich zunächst das Ausgangsmaterial in der erforderlichen Menge auf rein chemischem herzustellen, einerseits um Vanadin zu sparen, andererseits weil unter den beobachteten Verhältnissen auf elektrolytischem Wege bei der gegebenen Anordnung stets nur kleinere Mengen auf einmal erzeugt werden konnten. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Lösung von Pikrinsäure in alkoholischem Ammoniak hat Girard Pikraminsäure hergestellt. Bei fortgesetzter Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine ammoniakalische wässerige Lösung von Pikrinsäure soll auch die zweite Nitrogruppe reduziert werden bei Anwendung von viel überschüssigem Ammoniak und Durchleiten eines raschen Stromes von Schwefelwasserstoff, bis eine vom Schwefel abfiltrierte Probe mit sehr verdünnter Salzsäure keinen Niederschlag mehr gibt[1]).

[1]) Annalen, 154, 202.

30 g Pikrinsäure wurden fein gepulvert, mit 500 ccm 9,3%igem Ammoniak übergossen und unter häufigem Umschütteln in einem Erlenmeyer-Kolben ein kräftiger Strom von Schwefelwasserstoff durchgeleitet. Als eine vom Schwefel abfiltrierte Probe mit sehr verdünnter Salzsäure keinen Niederschlag mehr gab, wurde das Schwefelammonium auf dem Wasserbad unter Durchleiten von Kohlensäure vertrieben, aber es gelang dies nur sehr unvollständig. Beim Übersättigen der vom Schwefel abfiltrierten Lösung mit Essigsäure entstand ein braungelber Niederschlag, der sich nach kürzester Zeit unter Annahme einer braunen Färbung zersetzte. Bei Konzentrierung des Filtrates auf dem Wasserbad trat vollständige Zersetzung ein unter Abscheidung schwarzer schmieriger Massen. — Im folgenden wurde dann versucht durch Übersättigen der, soweit als möglich vom Schwefelammonium befreiten Lösung mit konzentrierten Salzsäure und Einengen auf dem Wasserbad das salzsaure Salz zu erhalten. Aber es genügten die geringen, sich noch entwickelnden Mengen Schwefelwasserstoff, um ebenfalls vollständige Zersetzung herbeizuführen. Ein Versuch, das überschüssige Schwefelammonium mit Eisenvitriol auszufällen, führte zu teilweiser Zersetzung und weiterer Reduktion bis zum Triamin, indem das Filtrat sich tiefblau färbte (Triamidophenol färbt sich auf Zusatz von Ferrisalzen blau). Auch ein Versuch mittels Zinksulfat das überschüssige Schwefelammonium auszufällen, führte zu ähnlichen Erscheinungen.

Um nun einen großen Überschuß an Schwefelammonium zu vermeiden, wurde bei dem folgenden Versuch mit verdünnterem Ammoniak gearbeitet. Die Lösung enthielt 25 g Pikrinsäure, 300 ccm 9%iges Ammoniak, 200 ccm Wasser. Es sollte in diesem Falle das überschüssige Schwefelammonium durch Einleiten von Schwefeldioxyd zersetzt werden. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure zeigte sich jedoch, daß ebenfalls Reduktion bis zum Triamin stattgefunden hatte.

Wesentlich anders gestaltete sich die Sache unter folgenden Bedingungen: Die angewandte Lösung enthielt 20 g Pikrinsäure, 100 ccm 9%iges Ammoniak, 200 ccm Wasser. In diese wurde zwei Stunden lang ein kräftiger Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die erwähnte Fällung mit verdünnter Schwefelsäure ausblieb. Danach wurde kurze Zeit

Schwefeldioxyd eingeleitet und hierauf unter Erwärmen auf dem Wasserbad Kohlensäure bis kein Geruch von schwefliger Säure mehr wahrnehmbar war. Es entwich dann nur noch etwas Schwefelammonium. Nach Wiederholung desselben Verfahrens trat schließlich der Geruch nach reinem Ammoniak auf. Auf diese Weise wurde das Schwefelammonium vollständig entfernt und gleichzeitig ein Überschuß an Schwefeldioxyd vermieden. Die vom Schwefel durch Filtration getrennte Lösung wurde mit Essigsäure übersättigt, wodurch ein orangegelber Niederschlag entstand, der mit kalten Wasser ausgewaschen und dann unter Zusatz von Tierkohle aus heißem Wasser umkristallisiert wurde. Die Ausbeute betrug 6 g, die Eigenschaften stimmten mit denen des 2—4—6 Diamidophenols überein. Aus 2 weiteren Versuchen wurden nochmals 12 g erhalten. Durch Konzentration der essigsauren Filtrate trat Zersetzung ein.

Für den Reduktionsversuch wählte ich folgende Zusammensetzung des Elektrolyten: 10 g 2—6 Diamdo—4—Nitrophenol, 60 ccm 9%ige Vanadylsulfatlösung, 80 ccm dreifach normale Schwefelsäure, 10 ccm kz. Schwefelsäure, 30 ccm Alkohol. Als Kathode diente wieder ein Kupferdrahtnetz. Theoretisch sind zur Reduktion der dritten Nitrogruppe 0,355 g Wasserstoff = 9,5 Amp. Stunden nötig. Den Verlauf des Versuches zeigt folgende Zusammensetllung:

Zeit in Stund.	Stromstärke in Amp.	Spannung in Volt	Temp.	Kathoden-Potential in Volt	Eigen-Potential in Volt	Stromausbeute	Bemerkungen
—	0,5	5	40°	+ 0,03	— 0,47	100%	Lösung bräunlichgrün
1	0,5	6	62°	— 0,07	— 0,47	100%	
2	1,1	6	60°	+ 0,09	— 0,41	100%	Lösung grün, gelber Niederschlag
4	1,3	7	60°	+ 0,03	— 0,41	100%	
5	1,3	7	60°	— 0,01	— 0,41	100%	
6½	1,3	7	56°	+ 0,09	— ,039	100%	
8	1,4	7	56°	+ 0,09	— 0,39	100%	Lösung braun
9	1,4	7	56°	+ 0,21	+ 0,17	40%	Gasentwicklung
10	1,4	7,5	60°	+ 0,55	+ 0,21	12%	Schluss

Die Potentiale waren etlichen Schwankungen unterworfen, und stiegen, wie zu erwarten war, beim Schlusse des Prozesses stark an. Die Kathode zeigte einen geringen Beschlag. Beim

Erkalten der dunkelroten Lösung fand keine Ausscheidung statt, hingegen wurde durch Zusatz größerer Mengen Alkohol ein gelblichweißer käsiger Niederschlag erzeugt, der sich beim Stehen an der Luft, sowie im Trockenschrank rötlichgrau färbte, wenn er dagegen mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet wurde, behielt er seine gelblichweiße Färbung bei. Die Ausbeute betrug 12 g. Das erhaltene Produkt löste sich leicht in verdünnten Säuren mit gelber Farbe, etwas schwerer in Wasser. Aus der schwefelsauren Lösung ließ es sich durch Alkohol wieder ausfällen, aus der salzsauren Lösung dagegen nicht. Die Lösung reduzierte ammoniakalische Silberlösung, auf Zusatz von Ferrichlorid färbte sie sich intensiv blau. Mit überschüssigem Alkali versetzt nahm sie eine dunkelbraune Farbe an unter Abscheidung eines braunen Öles. Sämtliche Reaktionen stimmen mit den für das 2—4—6 Triamidophenol angegebenen, überein. In der salzsauren Lösung ließ sich mit Chlorbarium Schwefelsäure nachweisen. Wie das ganze Verhalten bekundet, liegt offenbar das schwefelsaure Salz des Triamidophenols vor. Auf Zusatz von Ammoniak zu dem im Alkohol suspendierten Körper löste sich dieser mit grüner Farbe auf, die nach einiger Zeit in dunkelblau überging. Die gelbe Lösung des schwefelsauren Salzes färbte sich allmählich dunkel. Nach mehrtägigem Stehen löste sich das Salz nur noch mit rotbrauner Farbe auf. Die wässerige Lösung des schwefelsauren Salzes gab mit konzentrierter Salzsäure einen gelben Niederschlag, der unter dem Mikroskop in breiten Stäbchen erschien. Ein Versuch der Benzoylierung mißlang. Das Filtrat des mit Alkohol erzeugten Niederschlages färbte sich ganz dunkel und ließ sich nicht weiter verarbeiten.

Es war also auch bei der Pikrinsäure gelungen, eine aufeinander folgende Reduktion der einzelnen Nitrogruppen durchzuführen. Das Monamin, die Pikraminsäure war in guten Ausbeuten erhalten worden. Die Reduktion derselben zum Diamidonitrophenol bot einige Schwierigkeiten infolge der großen Zersetzlichkeit des entstandenen Produktes einerseits, sowie durch die schwierige Abscheidung desselben andererseits. Gleichwohl gelang sie unter eng begrenzten Bedingungen. Das Triamidophenol hingegen wurde in Form seines schwefelsauren Salzes in guter Ausbeute gewonnen, sodaß auch hier die Ver-

wendbarkeit des Vanadins zur stufenweisen elektrolytischen Reduktion erwiesen war.

An diese Versuche schloß ich noch einige andere mit solchen Körpern an, die außer der Nitrogruppe auch andere Substituenten enthielten, um auch hier den Einfluß der Vanadinsalze auf den Verlauf der Reduktion zu prüfen.

Reduktion des Para-Nitrobenzylchlorids.

Die elektrolytische Reduktion des Paranitrobenzylchlorids war im hiesigen elektrochemischen Laboratorium früher schon ohne Vanadinzusatz durchgeführt worden und es war dabei stets ein chlorfreies rotes amorphes Produkt erhalten worden, das in allen Lösungsmitteln unlöslich war. Es sollte nun untersucht werden, ob es durch den Vanadinzusatz möglich ist, den Reduktionsprozeß in der Weise durchzuführen, daß die Reduktion zum entsprechenden Amidobenzylchlorid gelingt.

Es wurde zuerst eine Mischung von 80 ccm 9%iger Vanadylsulfatlösung, 100 ccm Alkohol und 5 ccm kz. Schwefelsäure für sich der Reduktion unterworfen und in diese Lösung das Paranitrobenzylchlorid portionsweise eingetragen, um die dadurch hervorgerufene Potentialerniedrigung zu bestimmen und nach Möglichkeit dann die Reduktion bei dem entsprechend niedrigen Potential durchführen zu können. Die reduzierte Vanadinlösung zeigte ein Eigenpotential von + 0,27 Volt. Es wurden dann 5 g Paranitrobenzylchlorid in 20 ccm Alkohol gelöst unter kräftigem Rühren eingetragen. Die blau violette Lösung färbte sich sofort grün, was eine Umsetzung mit dem organischen Körper beweist. Um die Wiederausscheidung desselben zu vermeiden, wurde auf dem Wasserbad schwach erwärmt. Nach einiger Zeit blieb das Potential der Lösung konstant bei — 0,37 Volt. Zusatz von weiteren 5 g Paranitrobenzylchlorids in 20 ccm Alkohol gelöst, hatte weiter keine Potentialerniedrigung zur Folge. Zur Erreichung eines niedrigen Kathodenpotentials wurde der Versuch mit sehr geringer Stromstärke begonnen. Eine allmähliche Steigerung derselben bewirkte keinen wesentlichen Potentialanstieg.

Zeit in Stunden	Stromstärke in Amp.	Spannung in Volt	Temperatur	Kathoden-Potential in Volt	Eigen-Potential in Volt	Stromausbeute	Bemerkungen
—	0,1	6	55°	— 0,01	— 0,33	—	Lösung gelbgrün
1	0,5	6	62°	+ 0,03	— 0,33	100%	
2	0,7	6,5	64°	+ 0,05	— 0,33		
2½	1	6,5	64°	+ 0,05	— 0,33	100%	
3½	1,1	7	60°	+ 0,05	— 0,35		
4	1,0	7	60°	+ 0,05	— 0,37	100%	Unterbrechung bis zum Morgen
5	0,6	6,5	60°	+ 0,07	— 0,27	100%	
6	0,7	6,5	56°	+ 0,11	— 0,29		
7	1,1	7	56°	+ 0,15	— 0,29		Gelber Niederschlag
8	1,1	7	55°	+ 0,17	— 0,19		
9	1	7	58°	+ 0,21	— 0,01		
9½	1	7	58°	+ 0,41	+ 0,23	100%	Lösung dunkelgrün Schluss.

Die kathodischen Potentiale hielten sich ziemlich gut konstant. Erst gegen Ende des Prozesses fand ein starker Anstieg derselben statt. Bemerkenswert ist das plötzliche Ansteigen des Eigenpotentials der Lösung. Dieses läßt den Schluß ziehen, daß der organische Körper der weiteren Reduktion entzogen wurde und das Vanadin derselben anheimfiel, obowohl noch nicht die zur vollständigen Reduktion der Nitrogruppe erforderliche Strommenge zugeführt worden war. Beim Erkalten der Lösung fiel ein gelber Niederschlag aus, der in Wasser leicht löslich war. Durch Zusatz größerer Mengen Alkohol wurde im Elektrolyten eine hellgelbe Fällung erzeugt. Der feuchte Niederschlag färbte sich an der Luft rasch braun unter Zersetzung. Mit Alkohol und Äther bis zur vollständigen Trockene ausgewaschen, erwies er sich als beständig. In Wasser und verdünnten Säuren löste er sich mit gelber Farbe. Ammoniak fällte aus dieser Lösung einen weißen amorphen Niederschlag. Beim Ausäthern der ammoniakalischen Lösung wurde ein gelber Auszug erhalten, der beim Verdunsten des Lösungsmittels einen braunen, klebrigen Rückstand hinterließ, welcher aus keinem Lösungsmittel umkristallisiert werden konnte. Die Identifizierung der Produkte sei später erörtert.

Ein unter denselben Bedingungen ausgeführter Kontrollversuch ergab keine Abweichungen. Beim Erkalten des Elektrolyten schied sich ein brauner harziger Körper ab, der mit wenig Wasser behandelt, eine rein gelbe Farbe annahm. Nach

Zusatz von mehr Wasser löste er sich klar mit gelber Farbe auf. Aus dem Elektrolyten wurden durch Versetzen mit sehr viel Alkohol 8 g von dem erwähnten gelben Körper ausgefällt, der in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig und Benzol unlöslich, in Wasser und in verdünnten Säuren leicht löslich war. Aus der schwefelsauren Lösung ließ er sich durch Alkohol wieder ausfällen, aus der salzsauren Lösung dagegen nicht. Die salzsaure Lösung gab mit Bariumchlorid einen starken Niederschlag. Es liegt also ein schwefelsaures Salz vor. Unter dem Mikroskop erwies sich dasselbe als völlig amorph. Es wurde deshalb das salzsaure Salz hergestellt durch Lösen des Körpers in Salzsäure, Fällen der Schwefelsäure mit Chlorbarium und Extraktion des aus dem Filtrate erhaltenen Verdampfungsrückstandes mit Alkohol. Das beim Verdunsten des Alkohols erhaltene Produkt war jedoch ebenfalls amorph. Desgleichen erwies sich auch das aus der wäßrigen Lösung des Sulfates, gefällte Phosphat, Chloroplatinat und Oxalat als völlig amorph.

Zur Prüfung auf Chlor wurde ein Teil der ursprünglich erhaltenen Substanz mit gebranntem Kalk erhitzt und der salpetersaure Auszug des Glühproduktes mit Silbernitrat versetzt. Es ließ sich jedoch keine Spur von Chlor nachweisen. Daher bestand die Vermutung, daß vielleicht unter den gegebenen Bedingungen eine Verseifung des Chlorides stattgefunden haben könnte. Zur Untersuchung dieser Tatsache wurde etwas Paranitrobenzylchlorid lange Zeit mit Schwefelsäure von derselben Konzentration bei der gleichen Temperatur wie beim Reduktionsversuch behandelt. Es ließ sich jedoch in der Lösung kein Chlor nachweisen, während es im organischen Körper noch vorhanden war. Da bei den gemessenen niedrigen Kathodenpotentialen eine einfache Substitution des Chlors kaum anzunehmen war, lag der Gedanke nahe, daß es sich vielleicht um eine intramolekulare Abspaltung von Chlorwasserstoff handeln könnte, was durch die weitere Identifizierung des Körpers auch bestätigt wurde.

Beim Erwärmen mit Chloroform und alkoholischem Kali trat keine Carbylamin-Reaktion ein, so daß also kein Amidokörper vorzuliegen scheint. Hingegen reduzierte die Lösung des Körpers ammoniakalische Silberlösung, was die Gegenwart einer Hydroxylamingruppe beweist. Formaldehyd erzeugte in der schwachsauren Lösung keine Fällung. In wäßriger Lösung

dagegen rief es einen gelben, ebenfalls amorphen Niederschlag hervor, der zur Reindarstellung des Körpers nicht geeignet erschien. Ferner wurde versucht, die entsprechende Nitrosoverbindung herzustellen durch Oxydation der wäßrigen Lösung des Salzes mit Ferrichlorid. Beim Erwärmen färbte sich die Lösung dunkel unter Abscheidung eines schmierigen braunen Niederschlages. Durch Ausschütteln der Lösung mit Äther war keine Extraktion möglich. Auch die Oxydation der schwach schwefelsauren Lösung mit sehr verdünnter Kaliumbichromatlösung in der Kälte hatte nur die Abscheidung eines braunen amorphen Körpers zur Folge, der in allen Lösungsmitteln unlöslich war. Bemerkenswert ist, daß das frisch gefällte Präparat leicht in verdünnten Säuren löslich war, während es nach längerem Stehen sowohl beim Behandeln mit Wasser als auch mit Mineralsäuren einen roten Rückstand hinterließ. Besonders stark war dieser letztere bei dem längere Zeit über Schwefelsäure getrockneten Körper. Auch die schwefelsaure Lösung desselben schied nach einiger Zeit, rascher beim Erwärmen dasselbe rote amorphe Produkt ab, das sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln völlig unlöslich zeigte. Da nun die Bildung des roten unlöslichen Körpers durch anhaltendes Trocknen wesentlich gefördert wurde, so ist anzunehmen, daß dasselbe durch Wasserabspaltung aus dem löslichen gelben Körper gebildet wird, ein Vorgang, der auch in der sauren Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen rascher stattfindet. Die Auffassung, daß dieser rote Körper erst durch nachträgliche Anhydrifizierung aus dem gelben Produkt gebildet wird, gewinnt außerdem durch folgende Beobachtungen eine Stütze: Auch bei anhaltendem Erwärmen des roten Körpers mit verdünnter Salzsäure bleibt die Lösung völlig farblos, er ist darin völlig unlöslich. Wenn nun andererseits das frischgefällte gelbe Produkt sich leicht und ohne Rückstand in Säuren löst, aus dieser Lösung aber allmählich der unlösliche Körper ausfällt, so kann dies nur durch nachträgliche Umwandlung des ersteren möglich sein. Es ist deshalb die Annahme hinfällig, daß ursprünglich beide Körper nebeneinander in der Lösung vorhanden gewesen seien.

Zwecks Reinigung der erhaltenen Produkte wurden nun noch einige weitere Versuche angestellt. Durch wiederholtes Lösen in verdünnter Schwefelsäure und darauffolgendes Fällen

mit Alkohol sollte eine Trennung von den geringen Mengen des noch eingeschlossenen Vanadins erzielt werden. Aber es zeigte sich, daß selbst nach wiederholter Behandlung noch Spuren von Vanadin enthalten waren, das mit dem Alkohol ausgefällt worden war. Zwecks Darstellung der freien Hydroxylaminbase wurde die schwach schwefelsaure Lösung mit Ammoniak übersättigt, wodurch ein schleimiger graugrüner Niederschlag entstand, der sich nur sehr schwer filtrieren ließ. Er wurde dann zwischen Filtrierpapier abgepreßt und darauf erschpöfend mit Alkohol behandelt. Beim Verdunsten der gelben alkoholischen Lösung hinterblieb ein gelblich weißer Rückstand, der völlig amorph war. Nach kurzer Zeit ging er ebenfalls in einen roten amorphen unlöslichen Körper über, vermutlich auch infolge weiterer Anhydrifizierung.

L ö b hat bei der Elektroreduktion von Nitrobenzol bei Gegenwart von Formaldehyd einen roten Körper amorphen Körper erhalten[1]), dem er die Formel

$$(C_6H_4\frac{NHOH}{CH_2OH} - H_2O)$$

zuschreibt und mit dessen Eigenschaften die des oben erwähnten roten Produktes übereinstimmen: Das salzsaure Salz ist ziemlich löslich in konzentrierter Salzsäure. Ammoniak fällt aus dieser Lösung die schwach gelb gefärbte Base, die an sich beständig ist. Sie kann mit Natriumhydroxyd ohne Zersetzung gekocht werden. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist sie unlöslich, sehr schwer in Chloroform, leichter in Anilin, ebenso in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe. Hingegen gelang die angegebene Diazotierung durch Suspension des Körpers mit verdünnter Salzsäure und Einwirkung von Natriumnitrit nur sehr schlecht. Aus der Diazolösung, die beim Aufkochen Paraoxydbenzaldehyd liefern sollte, ließ sich nur ein schwach gelber ätherischer Auszug erzielen, der beim Verdampfen des Äthers einen äußerst geringen gelben Rückstand von deutlichem Geruch nach bitteren Mandeln hinterließ. Ein Versuch der Diazotierung nach W i t t gelang nicht besser. Auch das gelbe Hydroxylaminderivat in der ursprünglichen Form ließ sich nicht besser diazotieren. Beim Erhitzen schied sich aus der anfangs klaren Diazolösung ein roter Körper

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 1898, S. 430.

ab, analog dem obigen und der ätherische Auszug verhielt sich wie oben.

Reduktion am Platin.

Beim folgenden Versuch wurde eine Platinelektrode verwendet, um dadurch eventuell den Reduktionsverlauf im eingangs erwähnten Sinne zu ermöglichen. Der Elektrolyt hatte folgende Zusammensetzung: 10 g Paranitrobenzylchlorid, 80 ccm 9%ige Vanadylsulfatlösung, 120 ccm Alkohol, 5 ccm kz. Schwefelsäure. Den Verlauf des Versuches zeigt folgende Tabelle:

Zeit in Stunden	Stromstärke in Amp.	Spannung in Volt	Temperatur	Kathoden-Potential in Volt	Eigen-Potential in Volt	Stromausbeute	Bemerkungen
—	0,2	5	60°	+ 0,05	— 0,35	100%	Lösung blaugrün
2	0,9	7	62°	+ 0,23	— 0,41	100%	
3½	1,0	7,5	54°	+ 0,29	— 0,43	100%	Lösung bräunlichgrün
4½	1,2	7,5	60°	+ 0,23	— 0,43	100%	Unterbrechung bis zum Morgen
5½	1,1	7,5	62°	+ 0,27	— 0,39	100%	
7	1,1	7,5	58°	+ 0,29	+ 0,11		
8½	1,1	7,5	62°	+ 0,31	+ 0,11		
9	1,0	8	54°	+ 0,93	+ 0,18	80%	Schluss.

Die Potentiale hielten sich ziemlich gut konstant. Nur gegen das Ende des Prozesses fand, wie bei den vorhergehenden Versuchen ein starker Anstieg sowohl des Kathoden- als auch des Lösungspotentiales statt.

Beim Erkalten des bräunlichgrünen Elektrolyten fiel ein brauner harziger Körper aus, der mit Wasser behandelt, wie früher 2 g eines rein gelben Körpers lieferte. Aus dem Filtrat wurde mit Alkohol ein gelber Niederschlag gefällt, der alle vorerwähnten Eigenschaften zeigte. Es wurden hiervon 7 g erhalten. Die vom Niederschlag durch Filtration befreite Lösung verharzte nach dem Verdampfen des Alkohols bei weiterem Einengen. Die Reduktion war also hier in gleichem Sinne verlaufen wie am Kupfer: Es war auch hier das lösliche schwefelsaure Salz des Para-Anhydro-Hydroxylaminbenzylalkohols entstanden, das durch weitere Anhydrifizierung in die bereits früher erhaltene rote Form umgewandelt wurde.

War also bei früheren Versuchen ohne Vanadinzusatz stets das unlösliche rote schwefelsaure Salz des Para-Anhydro-Hydroxylaminbenzylalkohols gebildet worden, so entstand bei Gegenwart des Vanadins eine früher nie beobachtete gelbe lösliche Form desselben aus der die erstere unzweifelhaft durch Abspaltung eines oder mehrerer Moleküle Wasser abzuleiten ist.

Reduktion von Ortho-Nitrobenzylchlorid.

Zum Vergleiche sollte nun das Ortho-Nitrobenzylchlorid unter gleichen Bedingungen reduziert werden. Als Ausgangsmaterial diente das käufliche Kahlbaumsche Präparat. Es wurden dieselben Vorkehrungen getroffen wie vorher. Eine Lösung von 80 ccm 9%iger Vanadinsulfatlösung, 80 ccm Alkohol und 5 ccm kz. Schwefelsäure wurde für sich reduziert bis zu einem Eigenpotential von + 0,05 Volt. Beim Eintragen von 5 g Ortho-Nitrobenzylchlorid in 20 ccm heißem Alkohol gelöst, erniedrigte sich dasselbe auf — 0,41 Volt. Zusatz von weiteren 5 g des organischen Körpers hatte keine Potentialerniedrigung mehr zur Folge. Um eine Ausscheidung des ersteren zu vermeiden, wurde die Temperatur auf ca. 45° erhöht. Als Kathode diente wieder ein Kupferdrahtnetz. Den Verlauf des Versuches zeigt folgende Tabelle:

Zeit in Stund.	Stromstärke in Amp.	Spannung in Volt	Temp.	Kathoden-Potential in Volt	Eigen-Potential in Volt	Stromausbeute	Bemerkungen
—	0,2	6	45°	+ 0,15	— 0,35	100+	Lösung blaugrün
1	0,5	6	50°	+ 0,25	— 0,35		
1½	0,4	6	50°	+ 0,25	— 0,35		Lösung grünblau
3½	1,2	7	43°	+ 0,19	— 0,35	90%	
4	1,1	7	42°	+ 0,19	— 0,35		
4½	1,2	7	50°	+ 0,15	— 0,35		Unterbrechung bis Montag
5½	1,0	7	48°	+ 0,19	— 0,33	95%	
6½	1,0	7	48°	+ 0,25	— 0,33		
7½	1	7	50°	+ 0,27	— 0,33		
8½	1	7	50°	+ 0,29	— 0,33	85%	
9½	1	7	45°	+ 0,27	— 0,29	75%	
10½	0,9	7	45°	+ 0,27	+ 0,11	70%	Schluss.

Während das Kathoden-Potential einigen Schwankungen unterworfen war, hielt sich das Eigen-Potential der Lösung gut konstant, bis gegen Ende des Prozesses, wo es wie bei den

vorhergehenden Versuchen einen plötzlichen starken Anstieg erfuhr. Die anfangs blaugrüne Lösung des Elektrolyten ging zuletzt in olivgrün über.

Beim Erkalten desselben fand keine Ausscheidung statt. Durch Zusatz einer größeren Menge Alkohol entstand ein sehr voluminöser, schwach grünlichweißer Niederschlag, der abfiltriert und mit Alkohol und Äther getrocknet wurde. Er löste sich zum Teil in heißem Wasser, sehr leicht in verdünnten Säuren mit gelber Farbe. Ammoniakalische Silberlösung wurde reduziert. Es liegt also wiederum ein Hydroxylaminderivat vor, in dem Chlor nicht nachzuweisen war, dagegen Schwefelsäure in beträchtlicher Menge. Wir haben es hier offenbar mit einem analogen schwefelsauren Salz zu tun, wie mit dem aus Para-Nitrobenzylchlorid erhaltenen. Auch das übrige Verhalten zeigte damit große Ähnlichkeit. Unter dem Mikroskop schien es amorph. Deutliche Formen waren nicht zu erkennen. Das mit Formaldehyd aus schwachsaurer Lösung gefällte weiße Kondensationsprodukt war vollständig amorph, ebenso das Oxalat, Phosphat und Chloroplatinat.

Um zu prüfen, ob auch hier die erwähnte Anhydroform entstehen würde, wurde ein Teil des Produktes längere Zeit im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure stehen gelassen. Es zeigte sich, daß hier die Löslichkeit in weit geringerem Maße abnahm, als beim schwefelsauren Para-Anhydrohydroxylaminbenzylalkohol. Rascher ging die Umwandlung vor sich in schwefelsaurer Lösung, besonders beim Erhitzen, wobei sich ebenfalls ein roter amorpher Körper ausschied, der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich war.

Bei stärkerem Verdünnen der schwefelsauren Lösung fiel unter hydrolytischer Spaltung ein gelblichweißer flockiger Niederschlag aus. Ammoniak fällte aus der sauren Lösung einen gelblich weißen Niederschlag der freien Base, die ebenfalls amorph war. In Wasser war sie fast unlöslich, leicht löslich dagegen in verdünnten Säuren und in heißem Alkohol mit gelber Farbe.

Aus dem Filtrat des mit Alkohol gefällten Niederschlages wurde ersterer unter Durchleiten von Kohlensäure auf dem Wasserbad verdampft. Nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak entstand ein graugrüner Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren sich an der Luft sofort schwarz färbte. Er wurde

rasch zwischen Filtrierpapier abgepreßt und dann mit heißem Alkohol extrahiert um etwa noch vorhandene Mengen der Hydroxylaminbase von dem Vanadin zu trennen. Die gelbliche alkoholische Lösung färbte sich bald dunkler. Beim Erkalten schied sich hieraus ein gelblich weißer Niederschlag aus, der alle Eigenschaften des beschriebenen Hydroxylaminderivates zeigte.

Bei einem weiteren Versuch wurde der Vanadingehalt der Lösung auf $^3/_5$ g Atome erhöht. Doch waren die auftretenden Verhältnisse im wesentlichen dieselben als beim vorigen Versuch. Das Kathoden-Pontetial schwankte in einem Intervall von + 0,15 bis + 0,23 Volt, das Eigenpotential zwischen — 0,35 bis — 0,39 Volt. Am Schlusse stieg es wieder an auf + 0,07 Volt. Die Stromausbeuten waren stets quantitativ.

Die Verarbeitung des Elektrolyten ergab dasselbe Resultat wie vorher. Es wurde mit Alkohol ein gelblich weißer Körper ausgefällt, den wir nach Verhalten und Analogie mit dem entsprechenden aus Para-Nitrobenzylchlorid erhaltenen Körper als Ortho-Anhydrohydroxylaminbenzylalkohol betrachten müssen, welcher durch weitere Anhydrifizierung in den dem vorigen analogen roten amorphen unlöslichen Körper überging.

Reduktion der Para-Nitrobenzylsulfonsäure.

Im folgenden sollte nun untersucht werden, ob unter den gegebenen Verhältnissen bei der entsprechenden Sulfosäure die Reduktion bis zum Amin durchführbar wäre.

Das erforderliche Ausgangsmaterial wurde auf rein chemischem Wege dargestellt. Da bei der Nitrierung von Benzylsulfonsäure stets ein Gemenge von Para- mit geringen Mengen der entsprechenden Ortho-Nitrobenzylsulfonsäure erhalten wird, deren Trennung bis jetzt nicht gelungen ist[1]), so ging ich direkt vom käuflichen Para-Nitrobenzylchlorid aus. In einem Rundkolben wurden 40 g hiervon mit einer konzentrierten Lösung von 60 g Natriumsulfit und 120 ccm Wasser und 30 ccm Alkohol am Rückflußkühler erhitzt. Nach kurzem Erhitzen wurde die Lösung klar und erstarrte beim Abkühlen zu einer festen Kristallmasse, die zwischen Filtrierpapier abgepreßt und

[1]) Annalen 221, S. 219.

mit heißem Alkohol erschöpfend behandelt wurde. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich beim Erkalten weiße Nädelchen aus, die in Wasser und heißem Alkohol leicht löslich waren. Es wurden so im ganzen 36 g von dem Natriumsalz der Sulfosäure erhalten. Zwecks Gewinnung der freien Säure wurde dieses in heißem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge 3,5 fach normaler Schwefelsäure versetzt. Natriumsulfat fiel aus, während die Sulfosäure in Lösung blieb, woraus durch Kristallisation 28 g gewonnen wurden. Für den Reduktionsversuch wurden dieselben Vorkehrungen getroffen wie bei den vorhergehenden.

Eine Lösung von 80 ccm 9%iger Vanadylsulfatlösung, 70 ccm Wasser und 5 ccm kz. Schwefelsäure wurde für sich elektrolytisch reduziert bis zum Eigenpotential von + 0,05 Volt. Alsdann wurde unter kräftigem Rühren eine Lösung von 5 g Paranitrobenzylsulfonsäure in 60 ccm Wasser eingetragen, wodurch sich allmählich das Eigenpotential der Lösung auf — 0,35 Volt erniedrigte. Zusatz von weiteren 5 g des organischen Körpers hatte keinen weiteren Potentialabfall mehr zur Folge.

Die so erhaltene Lösung wurde nun elektrolytisch weiter reduziert. Als Kathode diente ein Kupferdrahtnetz von 1 qdcm. Theoretisch sind zur Reduktion der Nitrogruppe 0,2765 g Wasserstoff nötig, entsprechend 7,42 Amp. Stunden.

Den Verlauf des Versuches veranschaulicht folgendes Schema:

Zeit in Stunden	Stromstärke in Amp.	Spannung in Volt	Temperatur	Kathoden-Potential in Volt	Eigen-Potential in Volt	Stromausbeute	Bemerkungen
—	0,75	9	Zimmertemper.	+ 0,21	— 0,35	100%	Lösung olivgrün
1	0,7	9	—	+ 0,07	— 0,37	100%	Übergang in blau
2	0,8	9		+ 0,09	— 0,51		Starker Abfall des Eigenpotentials, Abscheidung eines weissen Niederschlages
2¾	0,8	9	—	+ 0,09	— 0,57	100%	
3¾	0,85	9,5		+ 0,11	— 0,59		Starker Niederschlag
5	0,85	9	70°	+ 0,45	— 0,27	33%	Gasentwicklung, Temper. erhöht
				Niederschlag filtriert.			
	1	7	27°	+ 0,23	— 0,35	90%	
5½	1	7	50°	+ 0,21	— 0,35	90%	
7	1	7	55°	+ 0,35	— 0,07	90%	Pontentialanstieg
8	1	7	55°	+ 0,55	+ 0,17		Niederschlag, Lösung viol. Schluss

Wie obige Beobachtungen zeigen, hielten sich die Potentiale infolge des auftretenden Niederschlages ziemlich inkonstant. Eine Erhöhung der Temperatur konnte dessen Bildung nicht verhindern. Zuletzt fand ein starker Anstieg des Eigenpotentials der Lösung statt, deren violette Farbe vermuten ließ, daß weitere Reduktion des Vanadins stattfand. Es wurde infolgedessen der Prozeß unterbrochen.

Der aus dem Elektrolyten erhaltene Niederschlag zeigte unter dem Mikroskop weiße Nädelchen, die in einer dichten Grundmasse eingebettet waren. In heißem Wasser löste er sich bei wiederholter Behandlung fast vollständig auf und kristallisierte daraus in schwach gelblichweißen Nadeln. Desgleichen löste er sich in heißen verdünnten Säuren schwer auf, sehr leicht dagegen in Alkalien. In organischen Lösungsmitteln, wie Eisessig, Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Chloroform war er fast unlöslich. Mit Chloroform und alkoholischem Kali trat erst nach lange andauerndem Erhitzen ein sehr schwacher Geruch nach Carbylamin auf. Es wird hier vermutlich die Reaktion durch die Anwesenheit der Sulfogruppe stark beeinträchtigt. Ammoniakalische Silberlösung wurde nicht reduziert. Zwecks Identifizierung suchte ich ein Benzoylderivat herzustellen, da letztere gut kristallisieren und zur Reinigung organischer Körper vortreffliche Dienste leisten können. Leider mißlang dies vollständig, was offenbar den sehr schwach basischen Eigenschaften solcher Amidosulfosäuren zuzuschreiben ist. Das Bariumsalz, das aus der ammoniakalischen Lösung des Körpers mit Bariumhydroxyd gefällt wurde, war amorph und deshalb zur Identifizierung des ersten nicht geeignet.

Zur Überführung in Para-Oxybenzylsulfonsäure[1]) wurde ein Teil der Substanz in Wasser suspendiert und Dämpfe von Salpetersäure eingeleitet, bis Stickstoffentwicklung eintrat und danach die Lösung auf dem Wasserbad verdampft. Dabei färbte sie sich unter Entwicklung von Stickstoff rot. Der trockene Rückstand war blaugrün und nahm beim Lösen in Wasser wieder eine rote Farbe an. Mit Ferrichlorid gab die Lösung jedoch keine Blaufärbung wie angegeben, sondern färbte sich dunkelbraun.

Zur quantitativen Analyse wurde die Substanz unter Zusatz von Tierkohle aus heißem Wasser umkristallisiert und

[1]) Annalen 221, S. 219.

dadurch in Form von reinweißen Nadeln erhalten, die im Thermostaten bei 130° getrocknet und zum Zwecke der Schwefelbestimmung mit rauchender Salpetersäure im Bombenrohr oxydiert wurden. 0,1014 g Substanz ergaben 0,1254 g Bariumsulfat entsprechend 16,96% Schwefel. Berechnet wurden 17,11%.

Sowohl die Analyse als auch das gesamte Verhalten lassen keinen Zweifel darüber, daß tatsächlich die erwartete Para-Amidobenzylsulfonsäure entstanden war. Es wurden hiervon 4 g erhalten. Im Filtrate sollte das Vanadin mit Ammoniak von etwa noch vorhandener Sulfosäure getrennt werden. Das gelbrote Filtrat färbte sich beim Einengen auf dem Wasserbad jedoch braunschwarz und es kristallisierte keine Sulfosäure mehr aus.

Bei dem nun folgenden Versuch wurde um einen etwaigen Einfluß anderen Elektrodematerials zu prüfen als Kathode ein Platindrahtnetz verwendet und die Temperatur auf ca. 50° gehalten. Alle übrigen Versuchsbedingungen blieben dieselben. Wie folgende kurze Zusammenstellung zeigt, hatte der Verlauf der Reduktion dasselbe Gepräge wie vorher:

Zeit in Stund.	Stromstärke in Amp.	Spannung in Volt	Temp.	Kathoden-Potential in Volt	Eigen-Potential in Volt	Stromausbeute	Bemerkungen
—	1	7,5	20°	+ 0,11	— 0,23	100%	Lösung olivgrün
2	1,2	7,5	50°	+ 0,08	— 0,21	100%	Weisser Niederschlag, filtriert
4	1	7	40°	+ 0,07	— 0,65	100%	
6	1,2	7	45°	+ 0,39	— 0,59	90%	Niederschlag
9	1,5	6,5	50°	+ 0,41	+ 0,07	60%	Lösung blauviolett

Aus dem Elektrolyten wurden 4 g von der Para-Amidobenzylsulfonsäure erhalten, die allen Punkte das vorerwähnte Verhalten zeigte. Es war also auch am Platin die Reduktion in gleicher Weise bis zur Amidosulfosäure erfolgt.

Reduktion von Ortho-Nitrobenzonitril.

Zum Schlusse stellte ich noch Reduktionsversuche mit dem Ortho-Nitrobenzonitril an, da dieses die Möglichkeit bot infolge der Löslichkeit des entstehenden Amidobenzonitrils nach Reduktion der Nitrogruppe auch in bequemer Weise das Verhalten der Cyangruppe bei der elektrolytischen Reduktion zu prüfen.

Das erforderliche Ausgangsmaterial wurde dargestellt aus Ortho-Nitranilin durch Diazotieren und Überführen des Diazoniumsalzes in das Nitril[1]). Es wurden je 13,8 g Ortho-Nitranilin suspendiert in einer Mischung von 500 g Wasser und 20,6 g kz. Chlorwasserstoffsäure. Diese Lösung wurde mit 7 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser gelöst versetzt, wobei langsam Lösung mit gelber Farbe eintrat. Alsdann wurde zu dieser Lösung bei 90° allmählich eine Lösung von 25 g Kupfervitriol und 28 g Kaliumcyanid in 150 ccm Wasser gegeben und dann noch einige Minuten erwärmt. Beim Erkalten fiel ein gelber Niederschlag aus, von dem nach dem Filtrieren und Trocknen auf Ton 15 g erhalten wurden. Durch Sublimation auf dem Sandbad wurden prächtige zitronengelbe Nadeln vom angegebenen Schmelzpunkt 109° gewonnen. Allerdings trat bei der Sublimation stets allmähliche Zersetzung des Rückstandes ein, da bei der Schwere der entstehenden Dämpfe die Temperatur entsprechend hoch gehalten werden mußte, wodurch die erhaltenen Ausbeuten stark beeinträchtigt wurden. Deshalb wurde für die folgenden Reduktionsversuche das erhaltene Rohprodukt lediglich aus Alkohol umkristallisiert.

Für die elektrolytische Reduktion wurden wiederum folgende Vorkehrungen getroffen: In eine Mischung von 80 ccm 9%iger Vanadylsulfatlösung, 60 ccm Alkohol und 5 ccm kz. Schwefelsäure vom Eigenpotential + 0,03 Volt wurden unter kräftigem Rühren 5 g Ortho-Nitrobenzonitril in 50 ccm Alkohol gelöst eingetragen. Nach einigen Minuten blieb das Potential der Lösung konstant bei — 0,37 Volt. Durch Zusatz von weiteren 5 g des Nitrils fand keine Potentialerniedrigung mehr statt. Als Kathode diente ein Kupferdrahtnetz, theoretisch sind zur Reduktion der Nitrogruppe 0,37 g Wasserstoff nötig, entsprechend 9,9 Amp. Stunden. Den Verlauf des Versuches zeigt folgende Tabelle:

Zeit in Stund.	Stromstärke in Amp.	Spannung in Volt	Temp.	Kathoden-Potential in Volt	Eigen-Potential in Volt	Stromausbeute	Bemerkungen
—	1	6	56°	— 0,13	— 0,35	100%	Lösung dunkelgrün
1/2	1	6	54°	— 0,07	— 0,35	100%	
1 1/2	1,2	7	58°	— 0,07	— 0,39	100%	
2 1/2	1,2	7	58°	— 0,07	— 0,39	100%	

[1]) Ber. 18, S. 1492.

Zeit in Stund.	Stromstärke in Amp.	Spannung in Volt	Temp.	Kathoden-Potential in Volt	Eigen-Potential in Volt	Stromausbeute	Bemerkungen
3½	1,5	7	58°	— 0,07	— 0,39	100%	
5½	1	7	58°	— 0,09	— 0,41	100%	Unterbrechung bis zum Morgen
6½	1	7,5	56°	— 0,13	— 0,37	100%	
7½	1	7,5	56°	— 0,13	— 0,39	100%	
8½	1	7,5	56°	— 0,09	— 0,39	100%	
9½	1,2	7,5	56°	— 0,07	— 0,39		
10	1	7,5	56°	+ 0,01	— 0,39	100%	

Die Potentiale hielten sich während der ganzen Versuchsdauer gut konstant, erst gegen Schluß des Versuches stieg das Kathodenpotential merklich an. Die Lösung blieb bis zuletzt dunkelgrün gefärbt.

Beim Erkalten des Elektrolyten fand keine Ausscheidung statt, weshalb die ganze Lösung ammoniakalisch gemacht und direkt ausgeäthert wurde, ohne vorher den Alkohol zu verdampfen, um eine nachträgliche Verseifung des Nitrils zu vermeiden. Der gelbe ätherische Auszug wurde mit geglühter Pottasche getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers verblieb ein rotgelbes Öl das durch Abkühlung mit Eis zu einer rotgelben Kristallmasse erstarrte. Durch Abpressung zwischen Filtrierpapier nahm dieselbe eine rein gelbe Farbe an und ließ unter dem Mikroskop schmale Prismen erkennen. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Produktes lag bei 46°, was mit den Angaben von Joh. Pinnow und E. Müller übereinstimmt[1]). C. P. Baertlein dagegen gibt einen Schmelzpunkt von 103° an; nach J. Pinnow und E. Müller hat Baertlein jedoch ein Gemenge von Ortho-Amidobenzonitril und dem bei der Reduktion des Ortho-Nitrobenzonitrils mit Zinn und Salzsäure sich gleichzeitig bildenden Ortho-Amidobenzamid untersucht. Dieses entfernen die ersteren durch Waschen der ätherischen Lösung mit Wasser. Sie erhielten aus 26 g Ortho-Nitrobenzonitril nur eine Ausbeute von 5,7 g Ortho-Amidobenzonitril. Im vorliegenden Versuch hingegen wurden aus 10 g Ortho-Nitrobenzonitril 6 g Ortho-Amidobenzonitril erhalten, entsprechend einer Materialausbeute von 75%.

Das erhaltene Produkt löste sich leicht in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in heißem Wasser und in ver-

[1]) Ber. 28, S. 159.

dünnten Säuren. Erst bei anhaltendem Erhitzen mit Chloroform und Kalilauge trat schwacher Carbylamingeruch auf. Gleichwohl läßt sowohl der Schwelzpunkt als auch das übrige Verhalten keinen Zweifel darüber, daß das erwartete Ortho-Amidobenzonitril vorliegt. Auch die folgende Stickstoffbestimmung bestätigte dies. 0,1200 g Substanz ergaben 26,4 ccm Stickstoff bei 727,55 mm Barometerstand und 22,5° C., entsprechend 23,65% Stickstoff. Berechnet wurden 23,73%.

Im folgenden wollte ich nun versuchen, ob bei gewöhnlicher Temperatur, bei welcher der organische Körper nur zum Teil in Lösung gebracht werden konnte, während der übrige Teil in fester Form in der Lösung suspendiert blieb, die Reduktion sich ebenfalls in gleichem Sinne zurückführen ließe. Es wurden 10 g Ortho-Nitrobenzonitril in eine Mischung von 80 ccm 9%iger Vanadylsulfatlösung, 120 ccm Alkohol und 5 ccm kz. Schwefelsäure suspendiert. Die übrigen Versuchsbedingungen blieben dieselben.

Den Verlauf des Versuches veranschaulicht folgende Tabelle:

Zeit in Stund.	Stromstärke in Amp.	Spannung in Volt	Temp.	Kathoden-Potential in Volt	Eigen-Potential in Volt	Stromausbeute	Bemerkungen
—	1,3	8	19°	— 0,07	— 0,29	100%	Lösung grün
1½	1,2	8	25°	— 0,07	— 0,29	100%	
2½	1,5	8	25°	— 0,07	— 0,29	100%	Lösung klar
3½	1,5	8	25°	— 0,03	— 0,29	100%	
4½	1,5	8	25°	+ 0,13	— 0,27	100%	Weisser Niederschlag
5½	1,5	4	22°	— 0,07	— 0,25	100%	
6½	1,5	4,5	19°	— 0,03	— 0,29		
7	1,5	4,5	19°	+ 0,25	— 0,27	100%	Schwarzer Niederschlag. Schluss.

Nach kurzem Verlauf der Reduktion ging der organische Körper vollständig in Lösung. Die Potentiale hielten sich im allgemeinen ziemlich gut konstant, nur hatten zeitweilig auftretende Beschläge an der Kathode eine vorübergehende Steigerung des Potentials zur Folge, die nach der Entfernung der Beschläge sofort wieder rückgängig gemacht wurde. Im weiteren Verlaufe der Elektrolyse fiel aus der Lösung wieder ein gelblich weißer Niederschlag aus, von dem nach dem Abfiltrieren und Abpressen auf Ton 3 g erhalten wurden. Unter dem Mikroskop waren feine spießige Kriställchen zu erkennen. In heißem

Alkohol war das erhaltene Produkt leicht löslich, schwer dagegen in kaltem, unlöslich dagegen in Wasser und verdünnten Säuren. Aus der gelben alkoholischen Lösung kristallisierten beim Erkalten gelblichweiße Nädelchen aus. Bei anhaltendem Kochen derselben mit kz. Salzsäure ging ein Teil mit gelber Farbe in Lösung. In kz. Schwefelsäure lösten sie sich mit blutroter Farbe. Die ammoniakalisch gemachte Lösung reagierte weder mit Chloroform und alkoholischem Kali noch mit Silbernitrat. Aussehen und Verhalten ließen vermuten, daß wir es mit einem Azoxykörper zu tun haben. Zur Reinigung und Identifizierung desselben wurde er wiederholt aus Alkohol umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt bei 191° konstant blieb.

Die Analyse der bei 105° getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff
	67,84%	5,00	22,50
Für den Azoxykörper von der Formel $\frac{NC\ C_6\ H_4\ N}{NC\ C_6\ H_4\ N}>O$ wurden berechnet:	64,74%	5,8	22,57

Es war also in diesem Falle durch die erniedrigte Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit soweit vermindert worden, daß eine Umsetzung des Hydroxylaminkörpers mit dem Nitrosokörper leichter stattfinden konnte als die Reduktion des ersteren zum Amin.

Die vom Niederschlag durch Filtration getrennte Lösung wurde ammoniakalisch gemacht und direkt ausgeäthert. Die ätherische Lösung zeigte starke Fluoreszenz. Im auffallenden Lichte war sie dunkelgrün, im durchfallenden blutrot. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb ein rotbraunes Öl, das beim Abkühlen noch geringe Mengen von dem Ortho-Amidobenzonitril abschied. In der vom Vanadinniederschlag getrennten Lösung wurde geprüft, ob eventuell noch Anthranilsäure enthalten sei, die durch etwaige Verseifung des Nitrils hätte entstehen können. Durch Übersättigen der stark eingeengten Lösung mit Essigsäure gelangte jene jedoch nicht zur Ausscheidung.

Wie vorletzter Versuch gezeigt hatte, war also bei Gegenwart von Vanadin die elektrolytische Reduktion des Ortho-Nitrobenzonitrils ohne jegliche Bildung von Nebenprodukten mit sehr guten Ausbeuten möglich gewesen, während die rein chemische Methode stets ein mit großen Mengen von Amidoben-

zamid verunreinigtes Produkt liefert, wodurch an ersterem eine sehr schlechte erzielt wird. Sehr bemerkenswert war auch die bei dem letzten Versuche gemachte Beobachtung, daß bei der Reduktion bei Zimmertemperatur der Azoxykörper auch in saurer Lösung als Hauptprodukt sich gebildet hatte, während bei allen früheren Versuchen niemals die Bildung eines solchen konstatiert werden konnte, so daß also auch die Temperatur von ganz erheblichem Einfluß auf den Verlauf der Reduktion ist.

Anhangsweise sollte nun versucht werden, ob es durch den Vanadin-Zusatz auch möglich sei, die Cyangruppe elektrolytisch zu reduzieren, wozu das vorher erhaltene Ortho-Amidobenzonitril infolge seiner Löslichkeit in verdünnten Säuren als sehr geeignetes Versuchsmaterial erschien.

Zunächst wurde die Reduktion unter Anwendung einer Kathode aus Kupferdrahtnetz versucht. Der Elektrolyt hatte folgende Zusammensetzung: 5 g Ortho-Amidobenzonitril, 60 ccm 10%ige Vanadylsulfatlösung, 120 ccm Wasser, 3 ccm kz. Schwefelsäure. Das Eigenpotential der Lösung betrug 0,01 Volt, das Kathodenpotential + 0,51 Volt. Es trat jedoch auch bei Anwendung einer Stromstärke von nur 0,05 Amp. starke Gasentwicklung auf und war überhaupt keine Stromausbeute zu konstatieren, weshalb der Versuch unterbrochen wurde.

Die Verwendung eines durchlochten Bleibleches als Kathode führte zu keinem besseren Ergebnisse. Es wurde zuerst in folgender Weise vorbereitet: Durch Einhängen desselben als Anode in einen aus verdünnter Schwefelsäure bestehenden Elektrolyten sollten etwa anwesende fremde Metalle in Lösung gebracht werden. Alsdann wurde der Elektrolyt erneuert und dann noch einige Zeit bei umgekehrten Polen elektrolysiert.

Wie folgendes Schema zeigt, nahm jedoch der Reduktionsversuch mit der so vorbereiteten Elektrode ebenfalls nur einen sehr schlechten Verlauf.

Zeit in Stund.	Stromstärke in Amp.	Spannung in Volt	Temp.	Kathoden-Potential in Volt	Eigen-Potential in Volt	Stromausbeute	Bemerkungen
—	0,3	5,5	18°	+ 0,71	— 0,01	90%	
1	0,3	5,5	18°	+ 1,07	— 0,01	86%	Gasentwicklung
1½	1	5,5	18°	+ 1,07	— 0,01	50%	
2	1	5,5	18°	+ 1,07	— 0,01	50%	
2½	1	5,5	18°	+ 1,09	— 0,01	25%	
3	1,2	5	18°	+ 1,09	+ 0,09		Schluss

Die beobachteten Erscheinungen ließen bereits vermuten, daß die gewünschte Reduktion nicht stattgefunden hatte. Durch Ausäthern der ammoniakalische gemachten Lösungen wurde das unveränderte Ortho-Amidobenzonitril zurückgewonnen. Es hatte nur weitgehende Reduktion des Vanadins stattgefunden, was daran erkannt wurde, daß die Lösung Kupfersulfat zu metallischem Kupfer reduzierte, während die Cyangruppe unangegriffen geblieben war.

Wenn wir nun die Gesamtheit der durchgeführten Versuche überblicken, so können wir in allen Fällen einen sehr günstigen Einfluß des Vanadins auf den Verlauf der elektrolytischen Reduktion konstatieren, indem diese stets vollständig einheitlich verlief, ohne jegliche Bildung von Nebenprodukten, während sonst bei der Reduktion von Nitrokörpern die erhaltenen Produkte oft sehr wenig einheitlicher Natur sind, was vor allem für die Polynitrokörper gilt, deren partiell reduzierte Derivate in vorliegender Arbeit mit gutem Erfolge dargestellt wurden. Auch waren die erzielten Ausbeuten stets sehr zufriedenstellende, soweit nicht die Zersetzlichkeit der entstandenen Produkte diesem Umstande entgegenwirkte. Aber auch in den Fällen, wo die Reduktion nicht bis zum Amin geführt hatte, wie beim Ortho- und Para-Nitrobenzylchlorid, wo nur Hydroxylaminderivate entstanden waren, waren die erhaltenen Körper doch wenigstens einheitlicher Natur. Nur in einem Versuche der Reduktion von Ortho-Nitrobenzonitril, wo einmal im Gegensatz zu den übrigen Versuchen bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet worden war, hatte sich neben geringen Mengen des Amins als Hauptprodukt der entsprechende Azoxykörper gebildet, so daß also bei dieser Temperatur auch der Wasserstoffüberträger die Reduktionsgeschwindigkeit nicht in dem Mase erhöhen konnte, daß eine Umsetzung der schlecht depolarisierenden Hydroxylaminstufe mit dem Nitrosokörper nicht möglich gewesen wäre.

Die Reduktion der Cyan- zur Amido-Gruppe war leider auch bei Gegenwart des Vanadins nicht durchführbar.

Vorstehende Untersuchungen wurden ausgeführt im elektrochemischen Laboratorium der K. b. technischen Hochschule zu München. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochgeschätzten Lehrer Herrn Professor Dr. Hofer, auf dessen Anregung und unter dessen Anleitung diese Arbeit entstand, für den stets mit Rat und Tat gewährten Beistand sowie Herrn Professor Dr. Muthmann für das wohlwollende Interesse an der Arbeit bestens zu danken.